

「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト／
ゼロエミッション石炭火力基盤技術／
石炭利用プロセスにおける微量成分の環境への影響
低減手法の開発／
微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ
蓄積と燃焼プロセスにおけるプラント内挙動の解明」

事業原簿【公開】

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 環境部
-----	--------------------------------

—目次—

概要	2
プロジェクト用語集	7
I. 事業の位置付け・必要性について	
1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性	8
1.1 NEDOが関与することの意義	8
1.2 実施の効果(費用対効果)	9
2. 事業の背景・目的・位置づけ	9
II. 研究開発マネジメントについて	
1. 事業の目標と内容	11
2. 研究開発の実施体制	13
3. 研究開発の運営管理	14
4. 情勢変化への対応	15
5. 中間評価結果への対応	16
6. 評価に関する事項	17
III. 研究開発成果について	
1. 事業全体の概要	18
2. 研究開発項目毎の成果	19
IV. 実用化、事業化の見通し	47
添付資料	
添付1 エネルギーイノベーションプログラム(抜粋)	
添付2 ゼロエミッション石炭火力 基本計画	

概要

		作成日	平成 26 年 9 月 9 日	
プログラム名	エネルギーイノベーションプログラム			
プロジェクト名	ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト ゼロエミッション石炭火力基盤技術 石炭利用プロセスにおける微量成分の環境への影響低減手法の開発 微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積	プロジェクト番号	P07021	
担当推進部/担当者	環境部 担当者氏名 谷山 教幸 (26 年 9 月現在) 環境部 担当者氏名 岡島 重伸 (24 年 4 月～26 年 3 月) ※歴代の担当者を記入する 環境部 担当者氏名 坂中 哲 (23 年 4 月～24 年 3 月) 環境部 担当者氏名 平田 学 (21 年 7 月～23 年 3 月) 環境部 担当者氏名 只隈 祐輔 (19 年 4 月～21 年 6 月)			
0. 事業の概要	<p>我が国のクリーンコール技術の国際競争力強化を目指し、ゼロエミッション石炭火力の実現に向けた技術開発・調査研究を積極的に推進する必要がある。</p> <p>石炭を利用する際、NOx、SOx、煤塵、石炭灰、有害微量元素、地球温暖化ガスの排出抑制への対応が必要であり、これらの対策技術の開発は今後とも継続的に実施していかねばならない。本事業は、微量元素に着目し、以下の内容を実施する。</p> <p>①不活性雰囲気中で保管された 100 炭種のサンプルバンクとそれらの石炭のデータベースは、日本の CCT 研究開発に寄与してきたが、微量元素のデータがないため、これを加えコールバンクの拡充を図る。</p> <p>②石炭中微量元素分析に関わる規格がないため、マイルドな前処理を念頭に置いた分析方法を開発しその規格化を目指す。</p> <p>③ホウ素およびセレンは揮発性が高く系外への排出が懸念されるが、これらの排ガス中分析方法は規格がないかあっても精度が劣るため、まず分析方法を確立し、その規格化を目指す。</p> <p>④開発された排ガス中ホウ素およびセレンの分析方法を用い、石炭燃焼プラントで実測し、これらのガスの挙動モデルを検討する。</p> <p>⑤世界の石炭燃焼プラントから大気中に大量に排出されている水銀について、その対策方法や国連の規制動向に関する情報を収集する。</p>			
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>温室効果ガスの大幅削減等、エネルギーに関わる環境問題へ積極的に取り組む必要があるという認識のもと、NEDO エネルギー分野戦略マップ 2009 に沿った技術開発の推進と総合資源エネルギー調査会鉱業分科会クリーンコール部会で示された Cool Gen 計画（世界的に需要が拡大する石炭クリーン利用に関する技術開発の強力な推進）の着実な進展を図ることが必要となっている。</p> <p>エネルギーイノベーションプログラムは、石油・天然ガス等の安定供給確保を目指し、その有効かつクリーンな利用を図ることを目的としている。また、石炭を環境に配慮して効率的に利用する技術である Clean Coal Technology (CCT)は、2006 年 5 月の「新・国家エネルギー戦略」において重要と位置付けられている。現在、世界をリードしている我が国の環境対策技術の優位性を保つとともに次世代の高効率利用技術の基盤となる技術シーズの発掘や、今後、世界的なエネルギー需要の増加に伴い良質の石炭資源の入手が徐々に難しくなることへの対応から、地球環境問題を考慮しながら石炭適用範囲を拡大する技術は我が国のエネルギー・セキュリティの観点からも重要となる技術である。</p> <p>本事業は、エネルギーイノベーションプログラムに位置づけられる石炭燃焼技術分野において、微量元素排出抑制に関し、海外との競争力強化を念頭に基礎的な技術開発を加速・推進することを目的として実施する。</p>			

旧枠組み

「戦略的石炭ガス化・燃焼技術開発(STEP CCT)」

研究開発項目① 石炭利用プロセスにおける微量成分の環境への影響低減手法の開発

(1) 微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積

(2) 高度除去技術

研究開発項目② 次世代高効率石炭ガス化技術開発

計画変更(2010年3月)

「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト」

① ゼロエミッション石炭火力タータルシステム調査研究

② ゼロエミッション石炭火力基盤技術

研究開発項目(1) 革新的ガス化技術に関する基盤研究事業

研究開発項目(2) 次世代高効率石炭ガス化技術開発

研究開発項目(3) 石炭利用プロセスにおける微量成分の環境への影響低減手法の開発

ア) 微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積

イ) 高度除去技術

③ クリーン・コール・テクノロジー推進事業

④ 燃料電池対応型石炭ガス化複合発電最適化調査研究

⑤ 革新的CO2回収型石炭ガス化技術開発

ア) CO₂回収型次世代IGCC技術開発
イ) 石炭ガス化発電用高水素濃度対応低NOx技術開発

従来、「微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積」は「戦略的石炭ガス化・燃焼技術開発(STEP CCT)」の中(上図枠組み参照)で行っていたが、2010年3月基本計画を変更し、新しい枠組みの中で行っている。

II. 研究開発マネジメントについて

	項目		目標	目標設定の根拠	
	事業の目標	a) コールバンクの拡充	収集石炭数 石炭データ 微量データ (AIST法) (+ホウ素)	118炭種 118炭種 118炭種 40炭種	H18年度末でコールバンク100炭種収集済。H20～H25に3炭種/年ずつ収集。石炭データ、微量元素分析データ(AIST法)とも収集炭種に対し分析。AIST法で分析しないホウ素も加えた40炭種について微量元素含有量データを整える。
b) 石炭中微量成分の分析手法の規格化に資するデータ蓄積		ISO JIS	本格案策定 JIS化活動	H22年度までは分析法開発とISOへの提案とし、以降継続して規格化を目指すこととした。また、並行してJIS化を行う。規格化にかかる時間を考慮し、目標は規格化完了ではないが、可能であれば前倒する。	
c) ガス状ホウ素・セレンの高精度分析手法の開発		Se	ISO JIS	WD作成 JISC付議	H22年度までは、BのISO化を除き、測定法開発と規格化提案準備に当てる。以降、規格化活動を本格化させる。ISO化及びJIS化にかかる時間を考慮した最終目標とした。H20年度のNWI提案でホウ素のISO化への認識が低かったため、ホウ素ISO化は目標を設定しない。
		B	ISO JIS	- JIS化	
d) 石炭燃焼プラント内ホウ素及びセレンの挙動調査			挙動解明	実機またはベンチプラントにおけるガス状および粒子状のホウ素及びセレンを測定し、プラント内の挙動を解明する。	
事業の計画内容					

		H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	H26～	(年度)
	石炭コールバンク100炭種 コールバンクの拡充	<p>石炭試料収集 118炭種 石炭データ分析 118炭種 (3) (6) (3) (3) (3)</p> <p>微量成分データベース 118炭種 (10) (30) (23) (34) (15) (3) (3) +B (20) (20)</p> <p>微量元素について公開検討</p>								
	石炭中微量成分の 分析手法の規格化 に資するデータ蓄積	<p>提案見直 → ガイダンスISO23380発行</p> <p>本規格化活動 ラウンドロビンテストによるデータ検証 JIS化活動 ISO化活動</p> <p>JIS化 ISO化</p>								
	ガス状ホウ素・ セレンの高精度 分析手法の開発、 規格化および 挙動調査	<p>分析手法の開発</p> <p>ISO { NWI提案 ISO化検討に進まず JISC付議 JIS化活動 規格化完了 規格化 (H26-27完了予定)</p> <p>JIS {</p> <p>ISO { NWI提案 原案作成団体へ改定要請 JIS改正活動 規格化 (H26-27完了予定)</p> <p>JIS {</p> <p>挙動説明 → 対策技術開発</p>								
開発予算 (会計・勘定別に 事業費の実績額を記載) (単位：百万円)	会計・勘定	H19fy	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy	総額	
	一般会計	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	特別会計 (電源・需給の別)	16.6	24.4	50.8	54.7	56.6	58.4	58.4	319.9	
	開発成果促進財源	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	総予算額	16.6	24.4	50.8	54.7	56.6	58.4	58.4	319.9	
	(委託)	16.6	24.4	50.8	54.7	56.6	58.4	58.4	319.9	
	(助成) : 助成率△/□ (共同研究) : 負担率△/□									
開発体制	経産省担当原課	資源エネルギー庁 資源・燃料部 石炭課								
	プロジェクトリーダー	鹿児島大学 大木 章 教授								
	委託先	出光興産(株) (一財)電力中央研究所 (一財)石炭エネルギーセンター 再委託 : (独)産業技術総合研究所、国立大学法人 鹿児島大学								
情勢変化への 対応	<p>① 平成 21 年度中間評価および平成 22 年度自主中間評価 中間評価および自主中間評価における指摘事項について、対応を行った。</p> <p>② 平成 23 年度～平成 25 年度 (3 年間) の延長 排ガス中セレン・ホウ素の測定方法を活用し、石炭燃焼プラントで実測およびプラント内挙動調査を目的に、本事業を 3 年間延長した。</p>									

Ⅲ. 研究開発成果について	<p>① コールバンクの拡充 目標の炭種数を収集し、その分析を行った。産総研法による微量元素測定についても、データの検証・精査が完了し、118炭種（ホウ素40炭種）の分析を実施した。</p> <p>② 石炭中微量元素の分析方法の規格化に資するデータ蓄積 フッ酸を使用しないマイルドな前処理による石炭中微量元素分析方法を開発した。この方法はISOガイドランス（ISO23280）として制定された。また、JISCの委託を受けた石炭・コークス規格委員会（（財）石炭エネルギーセンター内に設置）において規格化の方針が定められ、その指導のもとにラウンドロビンテストの実施とJIS規格化を進めた。併せてISOの本規格化の検討を行った。</p> <p>③ ガス状ホウ素・セレン測定方法の開発と規格化および挙動説明 石炭燃焼排ガス中のガス状ホウ素およびセレンの測定方法について、排ガス採取配管温度、吸収液の種類、配管洗浄液などの測定条件を決定した。ホウ素のISO化について、TC/SC1にNWIとして提案したが新規作業項目案として登録は見送られたが、JIS化については、当初目標通り達成した。Seについては、JIS化、ISO化ともに当初目標は達成し、早ければ今年度規格化完了見込である。また、石炭燃焼プラント内ホウ素及びセレンの挙動に及ぼす影響因子をそれぞれ解明した。</p>																																																		
	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">項目</th> <th>目標</th> <th colspan="2">成果/達成状況</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">コールバンクの拡充</td> <td>収集石炭数</td> <td>118炭種</td> <td colspan="2" rowspan="2">・収集した炭種数及びその石炭の分析については目標を達成。 ・微量元素データ取得(AIST法)も目標を達成。</td> </tr> <tr> <td>石炭データ 微量元素 (AIST法) (+ホウ素)</td> <td>118炭種 40炭種</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">石炭中微量成分の 分析手法の規格化 に資するデータ 蓄積</td> <td>ISO</td> <td>本格案策定</td> <td colspan="2">・AIST法がISOガイドランス(ISO23380)として制定された。 ・ISO/TC27において本規格化に向けて活動を実施。</td> </tr> <tr> <td>JIS</td> <td>JIS化活動</td> <td colspan="2">・JISC石炭・コークス規格委員会の指導のもと、 JIS規格案作成のためラウンドロビンテストを実施。</td> </tr> <tr> <td rowspan="4">ガス状ホウ素・ セレンの 高精度分析手法の 開発と規格化</td> <td rowspan="2">測定法</td> <td>開発完了</td> <td>開発完了</td> <td>・ガス状Se、Bとも測定方法を確立した。</td> </tr> <tr> <td>ISO</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>・BのISO化に向け提案を実施した。</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">B</td> <td>JIS</td> <td>JIS化完了</td> <td>JIS化完了</td> <td>・BのJIS化が完了(2012.8 JISK0081)。</td> </tr> <tr> <td>ISO</td> <td>WD作成</td> <td>DIS案可決</td> <td>・ISO化についてDIS案が可決された (今年度末～来年度中に完了見込)。</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Se</td> <td>JIS</td> <td>JISC付議</td> <td>JISC付議</td> <td>・JIS化について、現行JISの改定が 今年度中に完了見込み(JISK0083)</td> </tr> <tr> <td>石炭燃焼プラント内 ホウ素及び セレンの挙動調査</td> <td>挙動説明</td> <td colspan="2">・ベンチプラントにおける測定で、ホウ素及びセレンの 挙動に影響する因子をそれぞれ解明した。</td> </tr> </tbody> </table>			項目		目標	成果/達成状況		コールバンクの拡充	収集石炭数	118炭種	・収集した炭種数及びその石炭の分析については目標を達成。 ・微量元素データ取得(AIST法)も目標を達成。		石炭データ 微量元素 (AIST法) (+ホウ素)	118炭種 40炭種	石炭中微量成分の 分析手法の規格化 に資するデータ 蓄積	ISO	本格案策定	・AIST法がISOガイドランス(ISO23380)として制定された。 ・ISO/TC27において本規格化に向けて活動を実施。		JIS	JIS化活動	・JISC石炭・コークス規格委員会の指導のもと、 JIS規格案作成のためラウンドロビンテストを実施。		ガス状ホウ素・ セレンの 高精度分析手法の 開発と規格化	測定法	開発完了	開発完了	・ガス状Se、Bとも測定方法を確立した。	ISO	-	-	・BのISO化に向け提案を実施した。	B	JIS	JIS化完了	JIS化完了	・BのJIS化が完了(2012.8 JISK0081)。	ISO	WD作成	DIS案可決	・ISO化についてDIS案が可決された (今年度末～来年度中に完了見込)。	Se	JIS	JISC付議	JISC付議	・JIS化について、現行JISの改定が 今年度中に完了見込み(JISK0083)	石炭燃焼プラント内 ホウ素及び セレンの挙動調査	挙動説明	・ベンチプラントにおける測定で、ホウ素及びセレンの 挙動に影響する因子をそれぞれ解明した。	
	項目		目標	成果/達成状況																																															
	コールバンクの拡充	収集石炭数	118炭種	・収集した炭種数及びその石炭の分析については目標を達成。 ・微量元素データ取得(AIST法)も目標を達成。																																															
		石炭データ 微量元素 (AIST法) (+ホウ素)	118炭種 40炭種																																																
	石炭中微量成分の 分析手法の規格化 に資するデータ 蓄積	ISO	本格案策定	・AIST法がISOガイドランス(ISO23380)として制定された。 ・ISO/TC27において本規格化に向けて活動を実施。																																															
		JIS	JIS化活動	・JISC石炭・コークス規格委員会の指導のもと、 JIS規格案作成のためラウンドロビンテストを実施。																																															
	ガス状ホウ素・ セレンの 高精度分析手法の 開発と規格化	測定法	開発完了	開発完了	・ガス状Se、Bとも測定方法を確立した。																																														
			ISO	-	-	・BのISO化に向け提案を実施した。																																													
		B	JIS	JIS化完了	JIS化完了	・BのJIS化が完了(2012.8 JISK0081)。																																													
ISO			WD作成	DIS案可決	・ISO化についてDIS案が可決された (今年度末～来年度中に完了見込)。																																														
Se	JIS	JISC付議	JISC付議	・JIS化について、現行JISの改定が 今年度中に完了見込み(JISK0083)																																															
	石炭燃焼プラント内 ホウ素及び セレンの挙動調査	挙動説明	・ベンチプラントにおける測定で、ホウ素及びセレンの 挙動に影響する因子をそれぞれ解明した。																																																
コールバンク提供試料検体（平成19年度～平成25年12月）		2,969検体																																																	
発表等	査読付き論文2件、口頭発表38件																																																		
特許	出願済0件																																																		
Ⅳ. 実用化の見通しについて	<p>① コールバンクの拡充 目標とする炭種数の収集と分析を行ったので、関係機関と公開方法を協議の上、データを公開する。公開は基盤研究の推進に役立てられる。</p> <p>② 石炭中微量元素の分析方法の規格化に資するデータ蓄積 データの検証を進めながらJIS化およびISO化を行っていく。規格化によって分析方法の普及が図られる。</p> <p>③ ガス状ホウ素・セレン測定方法の開発と規格化 規格化の活動を進めていく。規格化(JIS化およびISO化)によって分析方法の普及が図られる。</p> <p>④ 石炭燃焼プラントにおけるホウ素およびセレンの挙動調査 確立した排ガス中ホウ素およびセレンの測定方法を用い、プラント内のホウ素およびセレンの挙動への影響因子を基に、プラント内挙動のモデル化を進める。実測データおよび挙動に関する知見は、環境対策に活用される。</p>																																																		
	事前評価	平成19年度実施 担当部 環境技術開発部																																																	
	中間評価以降	平成21年度	中間評価実施																																																
		平成22年度	「微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積」に関する中間評価(NEDO自己評価)実施																																																
平成26年度	「微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積」事業終了後事後評価実施予定																																																		
Ⅴ. 評価に関する事項																																																			

VI. 基本計画に関する事項	作成時期	平成 19 年 3 月 作成
	変更履歴	<p>平成20年3月：別紙研究開発項目①及び②の達成目標の時期に誤記があったため改訂</p> <p>平成20年7月：イノベーションプログラム基本計画の制定により、「(1) 研究開発の目的」の記載を改訂</p> <p>平成21年7月：別紙研究開発項目①の研究開発の具体的内容に(3)を追加。合わせて、達成目標を設定。</p> <p>平成22年3月：3年間延長に伴う基本計画を変更。</p>

プロジェクト用語集

(1) 規格化関連

CD	Commitee Draft、委員会原案
DIS	Draft International Standard、国際規格案
FDIS	Final Draft International Standards 最終国際規格案
ISO	International Organization for Standardization 国際標準化機構
ISO/TC	ISO Technical Committees ISO 専門委員会
ISO/SC	ISO Sub Committees ISO 分科委員会
JIS	Japanese Industrial Standards 日本工業規格
JISC	Japanese Industrial Standards Committee 日本工業標準調査会
NP, NWIP	New Work Item Proposal 新規作業項目提案
WD	Working Draft 作業原案

(2) その他

AIST	(独) 産業技術総合研究所
BCR	Community Bureau of Reference ヨーロッパ標準局製の認証標準物質
EP	Electrostatic Precipitator 電気集塵器
FI	Flow Injection フローインジェクション
HVAAS	Heat Vaporization Atomic Absorption Spectrometry 加熱気化原子吸光分析
ICP-AES (OES)	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spetrometry (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spetrometry) 誘導結合プラズマ発光分析
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry 誘導結合プラズマ質量分析
JCOAL	(一財) 石炭エネルギーセンター
MATS	Mercury and Air Toxic Stansdards 水銀、他有害物質基準 (米国)
MW-AD	Microwave-Acid Digestion マイクロ波照射-酸分解
NIST	National Institute of Standards and Technolgy 米国標準技術研究所製の認証標準物質
SARM	Standard Analytical Reference Materials 南アフリカ標準局製の認証標準物質
RSD	Relative Standard Deviation 相対標準偏差
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure X線吸収微細構造
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure X線吸収端近傍構造

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性

1.1 NEDO が関与することの意義

エネルギーイノベーションプログラムは、石油・天然ガス等の安定供給確保を目指し、その有効かつクリーンな利用を図ることを目的としている。石炭を環境に配慮して効率的に利用する技術である Clean Coal Technology (CCT)は、2006年5月の「新・国家エネルギー戦略」において重要と位置付けられた。

そのような状況下、現在、世界をリードしている我が国の環境対策技術の優位性維持や、次世代の高効率利用技術の基盤となる技術シーズの発掘は、国際競争力強化のためには重要である。また、将来的には世界的なエネルギー需要の増加に伴い、低品位な石炭資源の活用が求められ、それに起因する環境問題への対応を図ることは、低品位な石炭資源の利用促進に繋がり、ひいては我が国のエネルギー・セキュリティの確保に繋がる。

一方、将来的には石炭に含まれる有害な微量成分に対する規制が強化されるものと予想され、これまでのCO₂、SO_x等を対象とした環境対策技術に加え、石炭に含まれる有害な微量成分の除去・発生抑制技術が必要となるものと考えられる(図I-1-1)。

本事業は、現状では存在していない、有害な微量成分の除去・排出抑制技術確立に向けた高精度の分析方法の確立、分析方法の規格化のためのデータベース拡充を図るものである。

上記のような事業は、中長期的視点から実施される事業であって、国の政策としての必要性は大きい。しかしながら、多大な技術開発資金と開発期間を要する上に、民間企業の収益に直接貢献する事業では無いため、民間企業が実施することは費用回収面等でリスクが大きく、NEDOが関与することが望ましい(図I-1-2)。

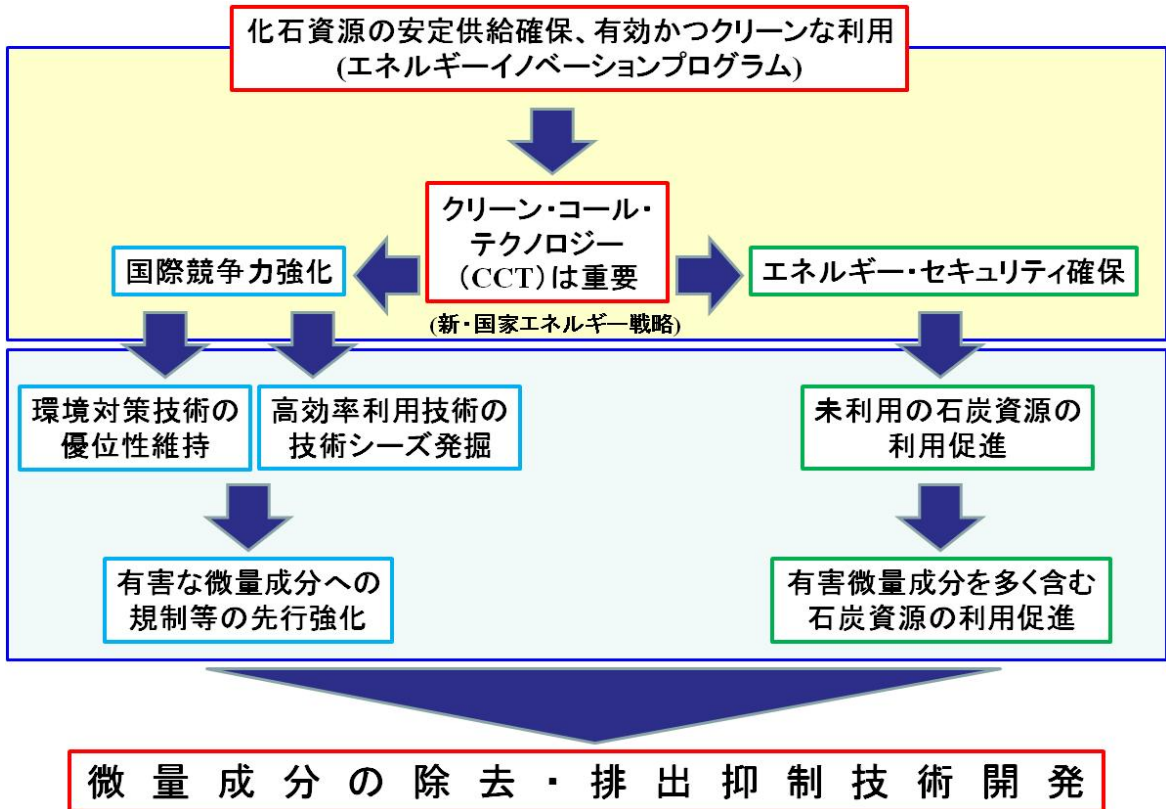


図 I-1-1 事業の背景

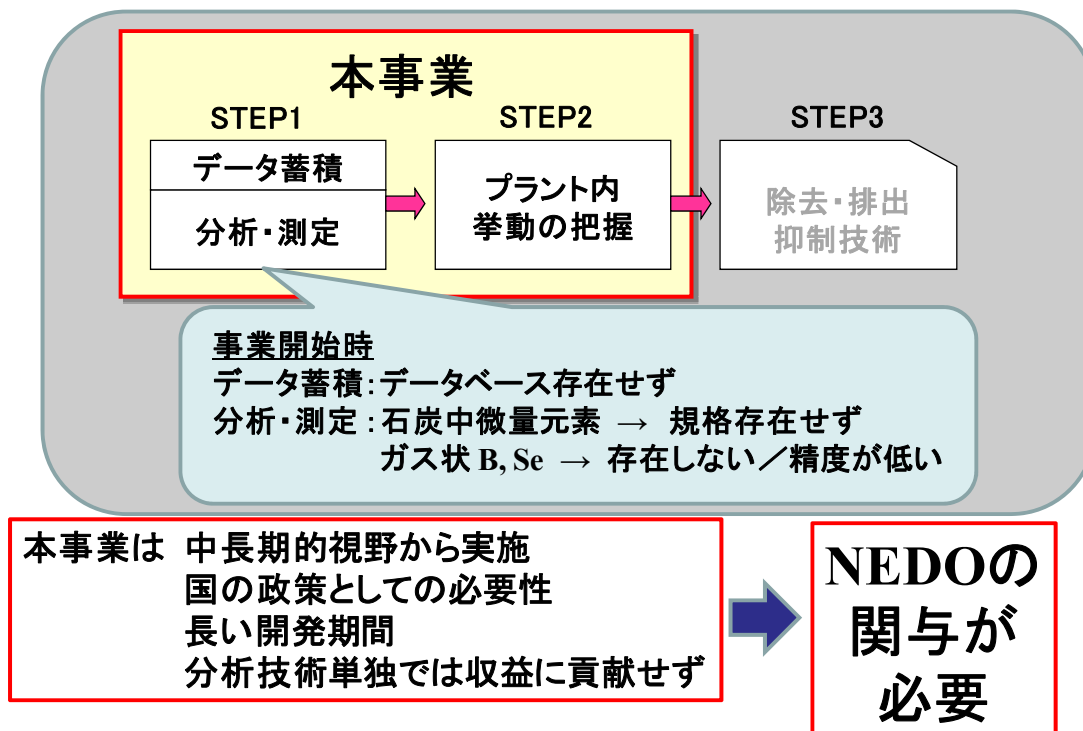


図 I -1-2 事業の概略と NEDO が関与する必要性

1.2 実施の効果（費用対効果）

本事業の遂行によって、我が国が微量成分の除去・排出抑制技術開発の主導権を握ることが期待され、また、環境対策技術の優位性を維持することが出来れば、実施の効果は大きいと考ええる。

2. 事業の背景・目的・位置づけ

化石資源に乏しい我が国にとって、国際競争力の強化やエネルギー・セキュリティの確保は、非常に重要である。石炭利用技術分野において、世界をリードしている我が国の環境対策技術の優位性維持や次世代の高効率利用技術の基盤となる技術シーズの発掘は、国際競争力強化に繋がり、また、将来の世界的なエネルギー需要の増加に伴い、低品位な石炭資源を積極的に活用可能とすることは、我が国のエネルギー・セキュリティの確保に繋がる。

本事業の目的は、石炭利用技術分野において、将来的に必要なと予想される新たな環境対策技術の研究開発を通じ、国際競争力の維持とエネルギー・セキュリティ確保を図るため、CCTの開発加速・推進に資することである（図 I -1-3）。

新たな環境対策技術としては、これまでのCO₂、SO_xに加え、石炭に含まれる有害な微量元素、特に揮発性が比較的高い水銀、ホウ素、セレンに対応する技術が必要となるものと予想され、その除去・発生抑制技術が将来、求められるものと考えられる。

本事業において、微量元素を含め石炭関連基盤研究に寄与するコールバンクの拡充、微量元素の分析方法の確立と規格化、プラント内ホウ素およびセレンの挙動検討といった微量元素排出抑制を目指した研究開発を行う。本事業により、高精度の分析技術を開発し、その技術が規格化されることで、我が国において他国に先んじた研究開発が可能となるとともに、今後の研究開発における主導権を握ることも可能となる。

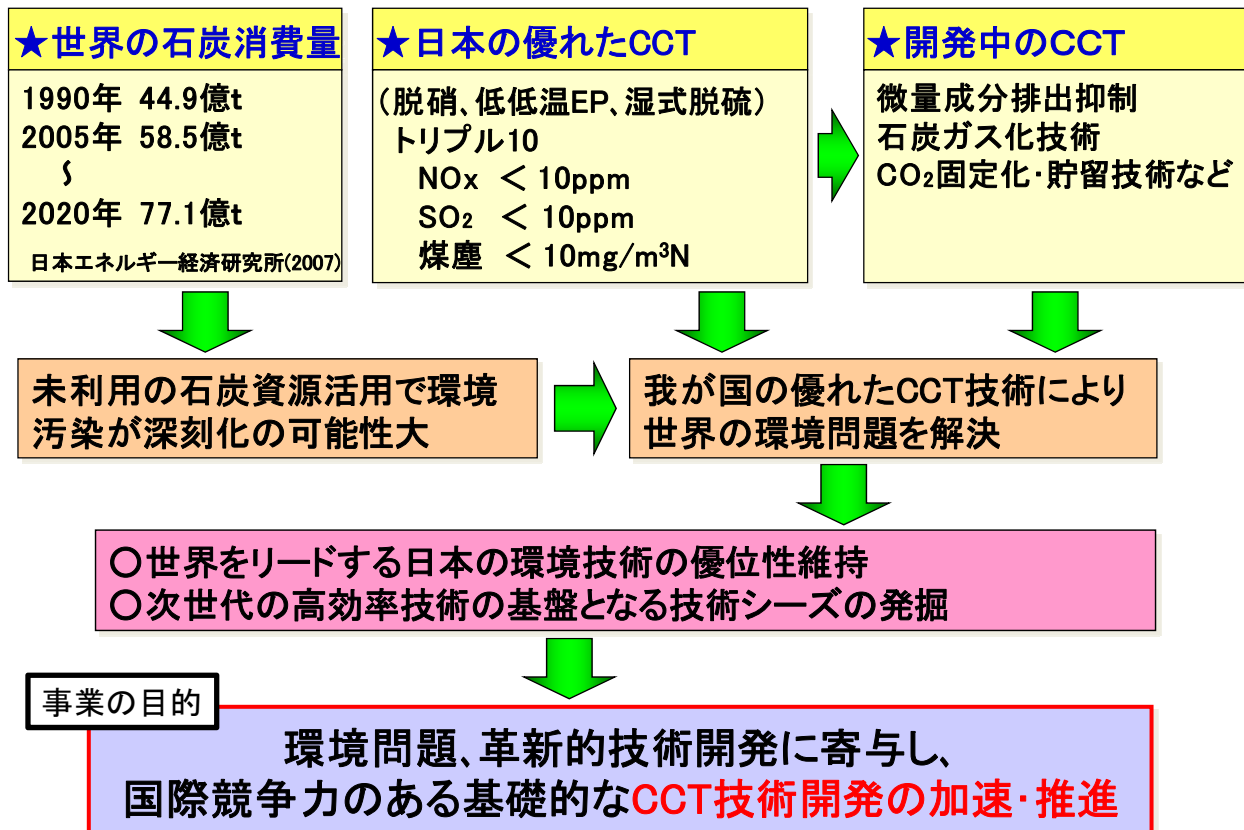


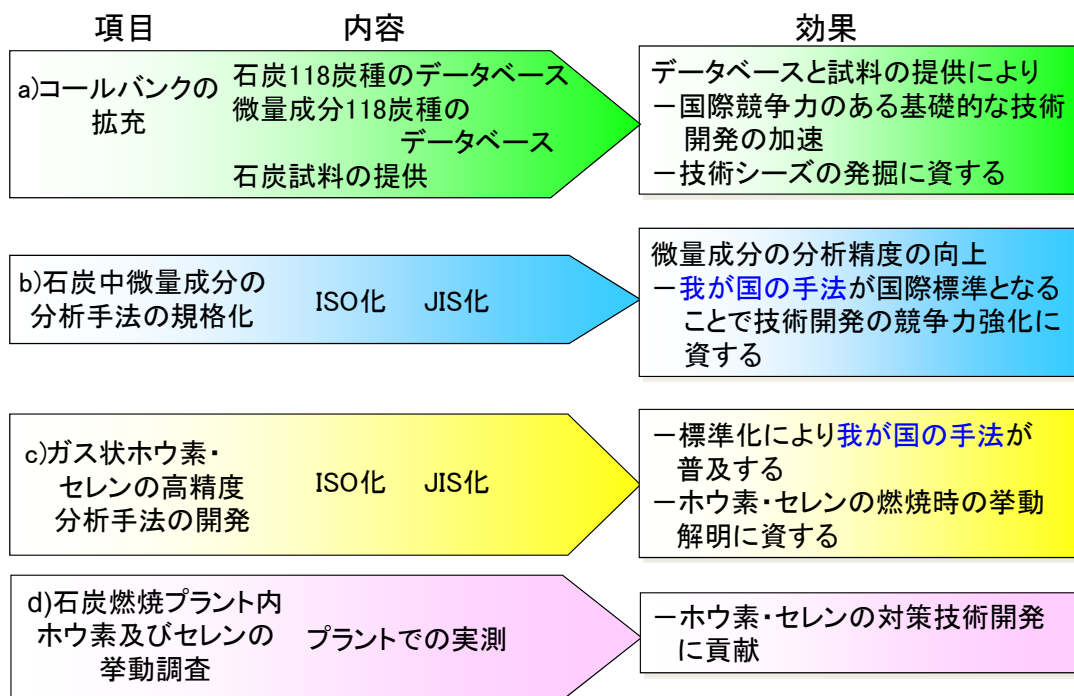
図 I -1-3 事業の目的

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標と内容

本事業では以下の項目を実施する（図II-2-1）。

- ①コールバンクの拡充
不活性雰囲気中で粉砕・保管された 100 炭種のサンプルバンクとデータベースは、日本の CCT 研究開発に寄与してきた。このデータベースの中に微量成分のデータがないため、これを加える。また、炭種数自体も増やし、コールバンクの拡充を図る。
- ②石炭中微量成分の分析手法の規格化に資するデータ蓄積
石炭中微量成分分析に関わる規格がないため、マイルドな前処理を念頭に置いた分析方法（産総研法）を開発し規格化（ISO 化および JIS 化）を目指す。ここで開発した分析方法を用い、上記データベースの増強を図る。産総研法によって分析が困難なホウ素については、他の方法で測定し、データベースとしての充実度を高める。
- ③ガス状ホウ素・セレンの高精度分析手法の開発
ホウ素およびセレンは揮発性が高く系外への排出が懸念されるが、これらの排ガス中分析方法は規格がないかあっても精度が劣るため、まず分析方法を確立し、規格化（ISO 化および JIS 化）を目指す。分析方法の確立では、ガス採取配管温度、吸収液の種類、配管材質、配管洗浄方法などに対する基礎的検討に加え、実ガスでの測定を行い、分析方法の妥当性を検討する。また、JIS で必要な、不確かさのデータも採取し、原案作成に資する。
- ④石炭燃焼プラント内ホウ素及びセレンの挙動調査
開発された排ガス中ホウ素およびセレンの分析方法を用い、石炭燃焼プラントで実測し、これらのガスの挙動モデルを検討する。脱硝装置、集塵装置、脱硫装置などの環境装置の前後でのホウ素およびセレンの濃度を測定し、挙動解明に役立てる。
- ⑤情報収集
世界の石炭燃焼プラントから大気中に大量に排出されている水銀について、その対策方法や国連の規制動向に関する情報を収集する。



図II-2-1 本事業の内容と実施に伴う効果

表II-2-1 に実施項目、開発目標と目標設定根拠を示す。コールバンクの収集炭種数は平成25年度末時点で118炭種を目標とする。本事業で石炭中の微量成分および燃焼排ガス中のホウ素・セレンの測定方法を確定させ、その規格化を目指す。ただし、規格発効にかかる時間を勘案し、目標は必ずしも「ISO化完了」あるいは「JIS化完了」とはなっていないが、規格化

に向け関係機関との調整を積極的に図っていく。

また、平成 23 年度から平成 25 年度までの 3 年間、開発された分析手法の規格化（ISO 化および JIS 化）を推進するとともに、排ガスからの除去技術の開発に資するプラント内挙動調査を同期間に行う。

表 II-2-1 開発目標と目標設定根拠

項 目		目標	目標設定の根拠	
コールバンクの拡充	収集石炭数 石炭データ 微量データ (AIST法) (+ホウ素)	118炭種 118炭種 118炭種 40炭種	H18年度末でコールバンク100炭種収集済。H20～H25に3炭種/年ずつ収集。石炭データ、微量元素分析データ(AIST法)とも収集炭種に対し分析。AIST法で分析しないホウ素も加えた40炭種について微量元素含有量データを整える。	
石炭中微量成分の分析手法の規格化に資するデータ蓄積	ISO JIS	本格案策定 JIS化活動	H22年度までは分析法開発とISOへの提案とし、以降継続して規格化を目指すこととした。また、並行してJIS化を行う。規格化にかかる時間を考慮し、目標は規格化完了ではないが、可能であれば前倒する。	
ガス状ホウ素・セレンの高精度分析手法の開発	Se B	ISO JIS ISO JIS	WD作成 JISC付議 - JIS化	H22年度までは、BのISO化を除き、測定法開発と規格化提案準備に当てる。以降、規格化活動を本格化させる。ISO化及びJIS化にかかる時間を考慮した最終目標とした。H20年度のNWI提案でホウ素のISO化への認識が低かったため、ホウ素ISO化は目標を設定しない。
石炭燃焼プラント内ホウ素及びセレンの挙動調査		挙動解明	実機またはベンチプラントにおけるガス状および粒子状のホウ素及びセレンを測定し、プラント内の挙動を解明する。	

事業全体の概略スケジュールと予算推移は、表 II-2-2の通りである。

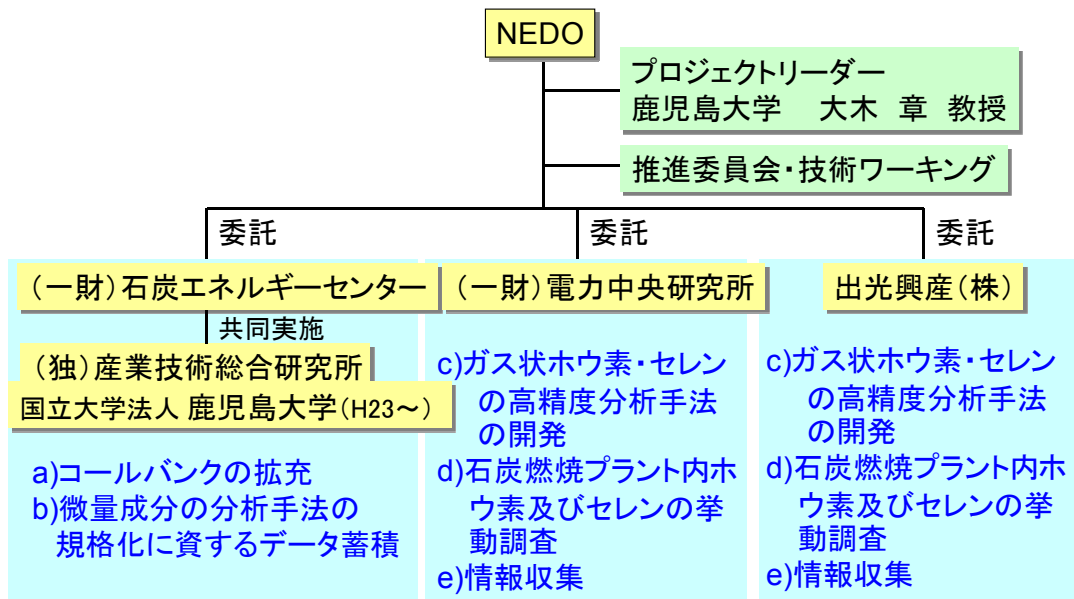
表Ⅱ-2-2 事業全体の概略スケジュールと予算推移

主な実施事項	H19fy	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy
a) コールバンクの拡充	→						
b) 石炭中微量成分の分析手法の規格化に資するデータ蓄積	→						
c) ガス状微量成分の高精度分析手法の開発、規格化	→		ガス状セレンの吸収剤の選定			最適サンプリング手法の構築	
						分析手法の実ガスへの適用性評価	
	→						
	ガス状ホウ素及びガス状セレンの分析手法の規格化にむけた試験および提案						
d) ガス状微量成分の実装置での測定および挙動検討	発電所等実装置におけるガス状ホウ素およびセレンの分析手法の適用性評価、挙動データ取得および挙動検討						
e) 情報収集	国連環境計画の水銀・石炭パートナーシップへの対応						
予算額 (百万円)	16.6	24.4	50.8	54.7	56.6	58.4	58.4

予算は総額 319.9 百万円である。

2. 研究開発の実施体制

本事業では、プロジェクトリーダーを鹿児島大学大木教授、委託先を石炭エネルギーセンター、産業技術総合研究所、鹿児島大学、電力中央研究所、出光興産として実施した（図Ⅱ-2-2）。



・推進委員会・技術ワーキングでは事業推進者の他、外部識者も参加し、事業の運営管理に反映させている。

図Ⅱ-2-2 研究開発の実施体制と実施内容

3. 研究開発の運営管理

研究開発推進のため、推進委員会実施した。推進会議のメンバーを表Ⅲ-2-3 に示す。推進委員会では、外部推進委員と研究進捗、研究成果および研究の NEDO への報告等に関し議論した。

また、外注内容である「規格化検討」は、外注委託先で規格化に関する委員会を実施し、各委託先は、この委員会にオブザーバーとして参加した（表Ⅱ-2-4）。この委員会では、委託先での研究成果をもとに、国際委員会への提案内容や規格化推進方法などについて審議した。

表Ⅱ-2-3 推進委員会メンバー（平成 25 年度）

役 割	会社・大学・団体	氏 名 (敬称略)	所 属	役 職
委員長	名古屋大学	成瀬 一郎	エコトピア科学研究所 エネルギー科学研究部門	教授
委員	秋田大学	菅原 勝康	工学資源学部 環境応用化学科	教授
委員	京都大学大学院	高岡 昌輝	工学研究科 都市環境工学 環境デザイン工学講座	教授
委員	パブコック日立 株式会社	吉川 博文	呉研究所	副所長 兼 企画センター長
委員	(独)産業技術総合研究所	成川 知弘	計測標準研究部門 無機分析科 環境標準研究室	主任研究員
プロジェクトマネージャー (JCOAL共同研究先)	鹿児島大学	大木 章	大学院理工学研究科 化学生命・化学工学専攻	教授
(NEDO委託先)	一般財団法人電力中央研究所	伊藤 茂男	エネルギー技術研究所	副所長・副研究参事
		野田 直希	エネルギー技術研究所 燃料高度利用領域	主任研究員
研究開発責任者 (NEDO委託先)	出光興産株式会社	寺前 剛	販売部 石炭・環境研究所	主任研究員
		古園 拓也		研究員
(JCOAL共同研究先)	(独)産業技術総合研究所	山田 理	エネルギー技術研究部門	主任研究員
		中里 哲也	環境管理技術研究部門 計測技術研究グループ	主任研究員
事務局 (NEDO委託先)	(一財)石炭エネルギーセンター	柴田 邦彦	技術開発部	部長
		村上 一幸		部長代理
(委託元)	N E D O	岡島 重伸	環境部 クリーンコールグループ	主査

表Ⅱ-2-4 規格化に関する委員会（外注先）

	氏名	役職
委員長	田尾 博明	(独)産業技術総合研究所環境管理技術研究部門部門長
委員	伊藤 茂男	(財)電力中央研究所エネルギー技術研究所領域リーダー
委員	指宿 堯嗣	(社)産業環境管理協会 常務理事
委員	成瀬 一郎	名古屋大学大学院工学研究科 教授 機械理工学専攻
委員	中里 哲也	(独)産業技術総合研究所環境管理技術研究部門 計測技術研究グループ主任研究員
オブザーバー	只隈 祐輔*1 (途中交代)	(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 環境技術開発部 主査
オブザーバー	平田 学*1 (途中交代)	(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 環境部 主査
オブザーバー	坂中 哲*1 (途中交代)	(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 環境技術開発部 主査
オブザーバー	岡島 重伸*2 (途中着任)	(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 環境部 主査
オブザーバー	野田 直希	(財)電力中央研究所エネルギー技術研究所 燃料改質工学領域 主任研究員
オブザーバー	藤原 尚樹*1	出光興産株式会社 販売部石炭事業室 石炭・環境研究所長
オブザーバー	牧原 達之*2	出光興産株式会社 販売部石炭事業室 石炭・環境研究所 分析主任
オブザーバー	田丸 和博*1	(財)石炭エネルギーセンター 技術開発部 部長代理
オブザーバー	高村 哲司*2	(財)石炭エネルギーセンター 技術開発部 主任技師
事務局	小野 憲仁	(社)産業環境管理協会環境管理部門 環境技術センター副所長
事務局	大野 香代	(社)産業環境管理協会環境管理部門 環境技術センター技術室室長

*1：途中交代 *2：途中着任

4. 情勢変化への対応

(1) 「Cool Earth - エネルギー革新技术計画」の策定（平成20年3月5日）

「世界全体の温室効果ガス排出量を現状に比して2050年までに半減する」という長期目標が提案された。

この目標の実現は、従来の技術の延長では困難であり、革新的技術の開発が不可欠。

エネルギー分野において、世界トップ水準の技術を有する我が国は、世界をリードできる技術分野に研究開発資源を重点化し、技術開発を加速・推進することにより、我が国の競争力を強化・維持しつつ、技術は我が国の貴重な資源であるとの認識に立って、国際的な連携を強力に推進し、世界全体での2050年までの大幅削減に積極的に貢献していくことが必要。このため、以下の検討を進めてきた

- ・2050年の大幅削減に向け我が国として重点的に取り組むべき技術の特定
- ・長期にわたる技術開発のマイルストーンとして、各技術のロードマップの作成
- ・長期的視点から技術開発を着実に進めるためロードマップを軸とした国際連携のあり方

(2) 基本計画の変更（2010年3月）

成果を初めとする「横」の連携強化によるゼロエミッション石炭火力の早期実現を目的として、石炭火力に係る5事業の研究開発プロジェクトを統合する、基本計画の変更を行った。

(3) プロジェクト期間の延長

コールバンクの微量成分データの信頼性の検証を含むコールバンクの充実、分析方法の規格の推進、微量成分除去技術開発を向けた「プラント内で分配挙動の解明」の必要性に鑑み、「微量成分の高精度分析手法の標準化に資するデータ蓄積」の事業期間を平成 25 年度まで延長する。

5. 中間評価結果への対応

中間評価を 2009 年 8 月 6 日に実施した。なお、この時点では、高度除去技術、次世代高効率石炭ガス化技術開発と共に、戦略的石炭ガス化・燃焼技術開発 (STEP CCT) の枠組みに本事業も含まれており、3 事業同時に中間評価を行った。また、自主中間評価を 2011 年 1 月 23 日に行った。中間評価および自主中間評価への対応について、それぞれ図 II-4-1 および図 II-4-2 に示す。

【総合評価】

本プロジェクトにおける微量物質の排出削減技術ならびに分析技術は、環境問題とエネルギー安全保障等の観点からエネルギーイノベーションプログラムに合致しており、**NEDO事業として高く評価**できる。中間目標に対しては、**概ね達成している**。また、ニーズに対応した研究であり、**実用化や出口のイメージは明確**になっている。

評価指摘事項	対応内容
独立したプロジェクトとして評価	高度除去等と分離し、 独立して評価 を実施した
研究テーマ間の相互展開と共に、ユーザの意見等の吸い上げも必要	有識者やユーザーを加えた 技術ワーキング委員会 や 推進委員会 を有効に活用した
石炭中の微量成分分析では、HFが不要な理由を明確に	硝酸で ケイ酸塩鉱物マトリクス の AIを溶解 させることで微量成分が抽出されることを確認
AIST法の改良についても検討すべき	他機種への適用のための 条件最適化 などを行った
中間目標達成後の具体的な目標と研究計画を設定すること	AIST法はまず JIS化をめざす こととし、また、ガス状セレンの JIS化、ISO化 、ガス状ホウ素の JIS化 に関する目標、計画を設定した

図 II-4-1 中間評価への対応

【総合評価】

本プロジェクトは、大きく3つの研究テーマから成るが、どれも研究インフラ整備事業として日本の産業競争力強化に資するものであり、**NEDOの事業として相応しい**。これまでの成果に基づき、コールバンクは低品位炭への展開、分析法はJIS、ISO等の規格化を目指す点も、**3年間の延長理由として妥当である**。

評価指摘事項	対応内容
ISO化は難易度が高いので、期間中に行うことを明確にすべき	AIST法はまず JIS化をめざす こととし、ガス状セレン分析の ISO化はWD作成 を最終目標に設定
各テーマ間の連携が必要	コールバンク石炭を AIST法により分析 。ガス状ホウ素セレン分析に使用する石炭の AIST法分析
複数の分析機関や分析法によるクロスチェックが必要	ラウンドロビンテスト を行った。水銀データについては別法により クロスチェック した。
コールバンク石炭の拡充(炭種選択の意義の明確化)	ユーザーからの要望の高い 低位品位炭 を中心に、拡充を行った
データベースの管理と公開について	一般分析についてはHP上で公開しているが、微量元素データは、 公開方法を検討中

図 II-4-2 自主中間評価への対応

6. 評価に関する事項

6.1 事前評価

本プロジェクトを開始するに当たって、事前評価書、基本計画(案)を作成し、NEDO のホームページからパブリックコメントを求めた。

<NEDO POST2 について>

NEDO の新規/拡充研究開発プロジェクトに関して、主にプロジェクトの実施内容についてご意見を求めた。(平成 19 年 1 月 19 日～2 月 5 日)

<NEDO POST3 について>

NEDO の新規/拡充研究開発プロジェクトの基本計画(案)を提示してパブリック・コメントを求め、かつ公募に先立って計画の概要のお知らせを行った。

(平成 19 年 2 月 21 日～3 月 1 日)

6.2 中間評価

2009 年 8 月 6 日に実施した中間評価および 2011 年 1 月 23 日に実施した自主中間評価については、それぞれ図 II-4-1 および図 II-4-2 を参照。

6.3 2010 年 3 月の基本計画変更

基本計画変更に当たり、変更案を事前に NEDO ホームページに掲載し、パブリック・コメントを求めた。

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 事業全体の概要

石炭中の微量元素の測定法に関する規格は、国内、国外とも存在せず、測定されたデータの比較は容易でない。本事業では、高精度かつ前処理の容易さを考慮した分析手法の開発とその規格化をめざす。分析手法の開発では、国内はもとより国際的に認定されるよう課題を整理するとともに、国内外認証機関での規格化の活動を進めている。現在、管理された石炭サンプルを分析データと共に供給できる体制を持っているが、本事業開始前は、微量元素に関するデータは含まれていなかった。この事業で開発した分析手法を活用し、微量元素の項目を加えるかたちで、このコールバンク/データベースの拡充を検討中である。

石炭中微量元素量の把握を出発点として、プラント内の挙動解明や高精度除去装置を開発するには、高精度分析手法が必要である。本事業では、ホウ素およびセレンに着目し、これらの物質の石炭燃焼プラント内の挙動解明を念頭に、ガス中濃度の分析手法を開発する。排ガス中ホウ素およびセレンは、公定法となる分析手法が存在しないか、あっても信頼性が乏しい。ガス状セレンの測定法としては、吸収液を用いた方法が JIS 等に規定されているが、これらの方法では十分な精度が得られないことが明らかになっている。一方、ガス状ホウ素の測定法には、国の内外いずれにおいても公定法が存在しない。本事業では、開発した分析手法の規格化の活動を含むとともに、分析手法を活用した石炭燃焼プラントでのデータ採取や挙動解明を目指す。表 III-1-1 に本事業の目標、成果及び達成状況をまとめた。

表 III-1-1 目標及び成果/達成状況

項目		目標	成果/達成状況		
コールバンクの拡充	収集石炭数	118炭種	<ul style="list-style-type: none"> ・収集した炭種数及びその石炭の分析については目標を達成。 ・微量元素データ取得(AIST法)も目標を達成。 		
	石炭データ 微量元素 (AIST法) (+ホウ素)	118炭種 40炭種			
石炭中微量元素の分析手法の規格化に資するデータ蓄積	ISO	本格案策定	<ul style="list-style-type: none"> ・AIST法がISOガイダンス(ISO23380)として制定された。 ・ISO/TC27において本規格化に向けて活動を実施。 		
	JIS	JIS化活動	<ul style="list-style-type: none"> ・JISC石炭・コークス規格委員会の指導のもと、JIS規格案作成のためラウンドロビンを実施。 		
ガス状ホウ素・セレンの高精度分析手法の開発と規格化	測定法	開発完了	開発完了	<ul style="list-style-type: none"> ・ガス状Se、Bとも測定方法を確立した。 	
	B	ISO	-	-	<ul style="list-style-type: none"> ・BのISO化に向け提案を実施した。
		JIS	JIS化完了	JIS化完了	<ul style="list-style-type: none"> ・BのJIS化が完了(2012.8 JISK0081)。
	Se	ISO	WD作成	DIS案可決	<ul style="list-style-type: none"> ・ISO化についてDIS案が可決された(今年度末～来年度中に完了見込)。
JIS		JISC付議	JISC付議	<ul style="list-style-type: none"> ・JIS化について、現行JISの改定が今年度中に完了見込み(JISK0083) 	
石炭燃焼プラント内ホウ素及びセレンの挙動調査		挙動解明	<ul style="list-style-type: none"> ・ベンチプラントにおける測定で、ホウ素及びセレンの挙動に影響する因子をそれぞれ解明した。 		

本事業開始前まで、コールバンクに収められている石炭数は 100 炭種であった。本事業にて、新たな石炭の収集と分析によるデータベース化を進め、平成 25 年度末時点で 118 炭種を登録し、目標を達成した。

石炭中の微量元素分析値の項目をこのコールバンクデータベースに加えるために、分析方法(産総研法：非フッ酸法)を開発および改良し、全炭種を対象に微量元素含有量測定を実施した。また、ホウ素についても産総研法で測定できることを明らかにしたうえで 40 炭種の測定を行った。現在は、

関係機関と公開方法の協議を行っている。また、石炭中微量元素成分分析方法（産総研法）の規格化については、表Ⅲ-1-1に示したとおり、以下のような成果を上げている。

- ・石炭中微量成分分析方法（産総研法）はISOガイドランスとして制定された。
- ・本規格化に向けた活動を実施した。
- ・産総研法はJIS規格として制定の方向で検討されることとなった。
- ・JISC石炭・コークス規格委員会の指導のもと、JIS規格案作成のためラウンドロビンをテストを実施した。

また、ガス状ホウ素、セレンの高精度分析手法の開発、規格化および挙動調査では、測定条件の最適化や既存の分析手法の課題抽出、解決策検討によりガス状ホウ素、セレンの高精度分析手法を開発し、目標を達成した。

また、開発した分析手法について、それぞれJIS化、ISO化に向けた活動を行った。ホウ素分析手法のJIS化は2012年8月に完了しており（JIS K0081）、セレン分析手法のJIS化、ISO化は今年度末～来年度完了見込である。

開発した分析手法を用いて、石炭燃焼プラント内のホウ素及びセレンの挙動調査を行い、ベンチプラントにおける測定で、ホウ素及びセレンの挙動に影響する因子をそれぞれ解明した。

以上のような成果を上げている。

2. 研究開発項目毎の成果

2.1 コールバンクの拡充

2.1.1 背景、目的

1995年（平成7年）度に通商産業省資源エネルギー庁および新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の支援のもとに（財）石炭利用総合センター（CCUJ、現石炭エネルギーセンター：JCOAL）を中心とした「石炭利用基盤技術開発」、通称BRAIN-C（Basic Research Associate for Innovated Coal Utilization Program）プログラムが設立された。このプログラムは、石炭の基礎物性・反応データの取得から、構造解析・反応機構の解明を経て、各種反応モデルを基にしたシミュレーション技術の開発にいたるまで石炭利用技術の基盤となる広範な研究開発からなり、二学会（日本エネルギー学会と化学工学会）、国立研究所、大学、民間企業など多数の機関によって2004年（平成16年）度まで10年間にわたり実施された。当時、日本で石炭に関わる研究を行っていたほぼ全ての研究機関が参加した産官学一体となったプロジェクトであった。

（独）産業技術総合研究所（産総研）では、標準石炭試料作成業務を2001年（平成13年）にCCUJより引き継ぎ、10年間にわたるBRAIN-Cプログラムで構築された石炭標準サンプルバンクを、当該プログラムの終了後も「コールバンク」としてJCOALとともに継続して運営を行ってきた。

コールバンクの設置の目的、機能およびシステムは以下のとおりである。

目 的

- ・標準試料炭による体系的研究の推進。
- ・各研究機関が共通の標準試料炭で実験・研究することにより、データの整合性、解析の精度向上とともに、研究者相互の共通の場での議論に役立てる。
- ・石炭構造、基礎物性データの共有化。

機 能

- ・標準試料炭の酸素遮断試料調整・保存（150kg/100炭種、10年間保存）。
- ・標準試料炭の分析の実施及び分析値の公開。
- ・大学、国立研究所、民間企業の基盤技術開発のニーズに応じた標準試料炭の配布。

試料調整・保管システム

- ・酸素遮断・試料調整保管システム（図Ⅲ-2.1-1参照）

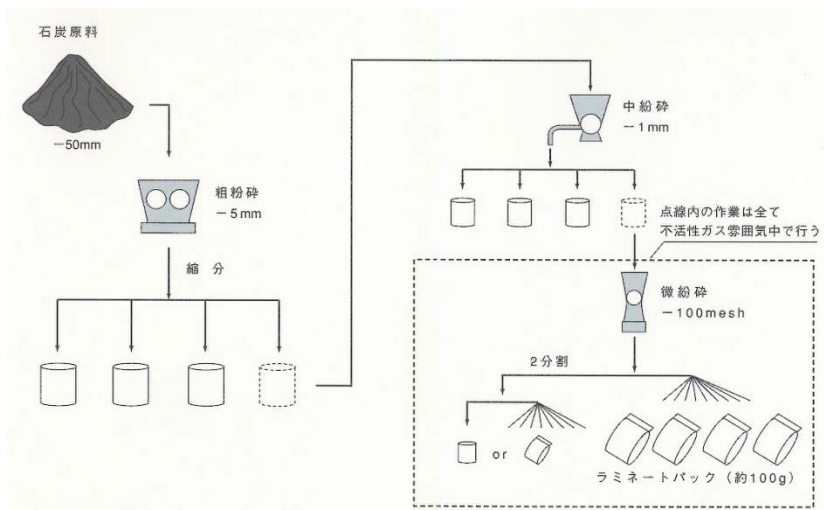


図 III-2.1-1 標準試料の粉砕・縮分手順

図 III-2.1-2 に産総研における実際の保管状況を示した。現時点（平成 22 年度末）で、米国炭 10 炭種、中国炭 20 炭種、豪州炭 36 炭種、インドネシア炭 25 炭種、ロシア炭 7 炭種、南アフリカ炭 7 炭種、ベトナム炭 1 炭種、カナダ炭 3 炭種、コロンビア炭 2 炭種、EU 炭 1 炭種、インド炭 1 炭種、日本炭 5 炭種の合計 118 種の実試料を保管し、表 III-2.1-1 に示す方法に従って元素分析、工業分析、マセラル分析、灰の組成・性状分析等を実施し、分析値のデータベースを構築、(財)石炭エネルギーセンター（JCOAL）によりデータの公開を実施している。また、Brain-C プログラムのフォローアップおよび「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト」の研究用途に、関係試験研究機関のニーズに応じて試料の配布を行っている。対外的には、銘柄ではなく SS ナンバーで管理し対応している。供給形態は、-5mm、-1mm、-100メッシュの粒度について、窒素封入下に約 100g の試料を詰めたラミネートパックにより行っている

今後も、石炭の基礎研究、転換利用技術開発のデータベースとしての高い資産価値の継承発展を目指し、当面、石炭中微量元素の分析方法の確立と分析データベースの拡充を中心に検討を加え、世界においても貴重な石炭データベースとして拡充、活用、公開を図る枠組みの構築を行っていく予定である。



図 III-2.1-2 標準試料の保管形態（左：気密容器、右：ラミネート包装）

表 III-2.1-1 基本性状分析項目および分析・試験の方法

① 全水分	JIS M8811-(石炭類及びコークス類のサンプリング方法並びに全水分・湿分測定方法)	
②工業分析(a. d)	JISM8812(石炭類及びコークス類の工業分析方法)	
水分	107°C、1 時間乾燥	気乾試料
灰分	815°C、恒量灰化	気乾試料
揮発分	900°C、7 分間急速乾留	気乾試料
固定炭素	計算値、100-(水分+灰分+揮発分)	
③発熱量(a. d)	JIS M8814(石炭類及びコークス類の発熱量測定方法)	
	燃研式 B 型熱量計	気乾試料
④るつぼ膨張試験	JIS M8801(石炭類の試験方法)	ボタン法 気乾試料
⑤粉碎性試験	JIS M8801(石炭類の試験方法)	
	ハードグローブ法	気乾試料(粒度 1, 190~590 μm)
⑥元素分析(d. b)	JIS M8813(石炭類及びコークス類の元素分析方法)	
灰分	無水ベースの工業分析値	
炭素・水素	リ-ビッチ法	気乾試料
全硫黄	燃焼容量法	気乾試料
灰中の硫黄	燃焼容量法	灰化試料
燃焼性硫黄	全硫黄-不燃焼硫黄	
窒素	セミケルダール法	気乾試料
酸素	計算値、100-(灰分+炭素+水素+窒素+燃焼性硫黄)	
⑦形態別硫黄(a. b)	JIS M8817(石炭類の形態別硫黄の定量方法)	
全硫黄	燃焼容量法	気乾試料
硫酸塩硫黄	重量法	気乾試料
黄鉄鉱硫黄	酸化法	気乾試料
有機硫黄	全硫黄-(硫酸塩硫黄+黄鉄鉱硫黄)	
無機硫黄	硫酸塩硫黄+黄鉄鉱硫黄	
⑧塩素(d. b)	ASTM D2361-91(ボンブ燃焼法)-比色法	気乾試料
⑨灰の成分分析	JIS M8815(石炭灰及びコークス灰の分析方法)	
	SiO ₂ ;重量法	灰化試料
	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO ;容量法	灰化試料
	P ₂ O ₅ , TiO ₂ , MnO, V ₂ O ₅ ;比色法	灰化試料
	Na ₂ O, K ₂ O ;炎光光度法	灰化試料
	SO ₃ ;燃焼容量法	灰化試料
⑩灰の溶解性	JIS M8801(石炭類の試験方法)	酸化雰囲気灰化試料
⑪組織分析	還元雰囲気(60%CO+40%CO ₂)灰化試料	
	JISM8816(石炭類の微細組織成分及び反射率測定方法)	
	ビトリナイト反射率;油浸法、光電管式、測定数 50 点以上	
	マセラルタイプ分析;油浸法、ポイントカマ、測定数 400 点以上	

2.1.2 コールバンクの拡充に関する研究開発成果

次節に記載する石炭中微量元素の定量分析方法(マイクロ波利用石炭前処理法と誘導結合プラズマ(ICP)法を組み合わせた独自の石炭中微量成分の分析方法)を利用してコールバンク試料 118 炭種について微量成分分析を実施した。微量成分の分析項目(17 元素)は次の通りである。

微量元素の分析項目

Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Li, Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Cd, Sr, Ba, Pb, Hg の 23 種類。

JCOALではコールデータバンクのデータベースの管理、公開、改定などを行っているが、既存のデータベースに微量元素のデータを加えるに際してのデータ構造、公開に際しての条件やセキュリティーの検討を進めるほか、よりユーザー要望の高い低品位炭のデータベースを拡充する予定である。

なお、コールデータベースについては、ISO23380法およびその他の方法により必要なデータ取得を行うことにより微量元素の分析値が蓄積され、技術的にも問題ないと判断される時期に内容や方法を関係機関と協議して公開する予定である。

コールバンクの標準試料については、Brain-CのフォローアップとSTEP-CCTの研究用に限り出荷しているのが現状である。そのため、試料数は限定された数字になっている。プロジェクト終了後、上記のデータベース公開と併せて、その取り扱いを検討する。

2.2 石炭中微量元素の分析手法の規格化に資するデータ蓄積

2.2.1 背景、目的

石炭の利用に際して環境に排出される微量元素が問題視され、各国において排出規制が厳格化される傾向にある。石炭中の灰（無機成分）については、JIS8815 のもとに分析法が規定されているが、微量元素については、近年の関心の高まりと分析技術の発達を背景に、高感度、高分離能の測定機器を用いた研究例が多数報告されているものの、水銀とカドミウム等一部の元素以外、精度、再現性、分析手順等の標準化に向けた検討は系統的には行われておらず、分析定量化の標準化については課題が多く残されている。石炭中微量元素の分析および定量法は、今後の石炭利用に不可欠であり、石炭のみならず石炭とともに利用される種々の固体燃料にも適用可能であり、標準化の意義は極めて大きい。今後、需要の全量を海外炭に依存せざるを得ない我国は、輸入炭に対する品質基準を明確にする必要があり、本研究では、微量元素の分析および定量法の標準を早期に確立し、我が国の石炭輸入および利用に不利を生じない工業標準規格を提案することを目的とする。

2.2.2 AIST 法概要

石炭中微量元素の分析法として誘導結合プラズマ法（ICP）と発光分析（AES）または質量分析（MS）を組み合わせた方法が試料中の微量、極微量元素を同時定量できる特長を有することから有望とされている。しかしながら、灰化および溶液化による石炭前処理過程が後段の分析に大きく影響するため、超強酸を用いるなど、試薬や手順に様々な工夫がなされており、いくつかの国では国内規格に方法が示されている。多成分同時分析法としては、例えば米国や豪州の規格に見られる①Eschka法と水素化物発生原子吸光法（HGAAS）により、As, Se, Sbの最大3種、②灰のHCl+HNO₃+HFによる分解と原子吸光法（AAS）を組み合わせ、Ba, Be, Cr, Co, Li, Mn Ni, Pb, Sr, V, Znの最大11種、③灰のHCl+HNO₃+HF分解等とICP-AES/MS法により、As, Be, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Th, U, V, Znの最大16種が代表的な例として挙げられる。同時多成分分析の前処理としての石炭の分解工程には回収率の高い手法の確立が望まれ、種々の手法の検討が行われているが、国際規格はまだ存在しない。

産総研（AIST）では、本プロジェクト開始時点までにICP法に組み合わせるマイクロ波利用の石炭前処理法を検討し、比較的穏和な条件で高い回収率と分析精度を得ることができると明らかにした。図 III-2.2-1 に分析前処理の石炭分解について、従来の処理法の問題点とAIST法に至る背景を示した。ICP法を用いる場合、本プロジェクトの検討対象元素であるBが検出不能であることも、フッ酸を用いる従来法の難点である。AIST法の検討段階において用いた前処理とICP分析の手法を図 III-2.2-2 に要約した。石炭試料は硝酸（HNO₃）および過酸化水素水（H₂O₂）、必要に応じフッ酸（HF）を加えた混合溶液に入れ、マイクロ波照射により温度 245℃以下で溶解させた。通常 220℃までの加温により石炭は完全に溶解した。

● **従来の石炭処理法の問題点**
 乾式酸化分解法
 (燃焼により石炭を灰化、アルカリにより灰を熔融し、硝酸で溶解) 感度→低
効率→低
 湿式酸化分解法
 ($\text{HClO}_4, \text{HCl}, \text{HF}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{BO}_3$ 等複数の酸を用い石炭を完全に分解)

マイクロ波支援分解法

従来の分解用試薬:
 $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$
 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$

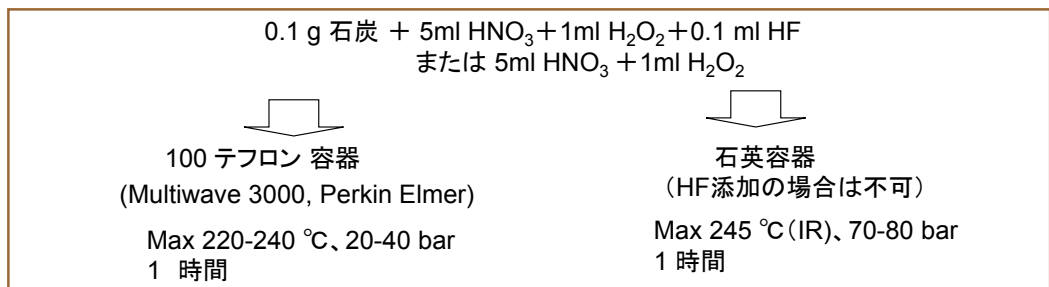
強酸(フッ酸)が必須
 腐食の問題、感度が低い
 分析時の塩素の干渉

Laitinen, Lachas, Rodushkinら
 が提案した新たな分解用試薬:
 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{minute HF}$
 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ or HNO_3

マイクロ波加熱を援用したフッ酸
 を用いない穏和な処理法の確立

図 III-2.2-1 分析前処理としての石炭分解法

● **マイクロ波支援石炭分解**



● **分析用溶液**

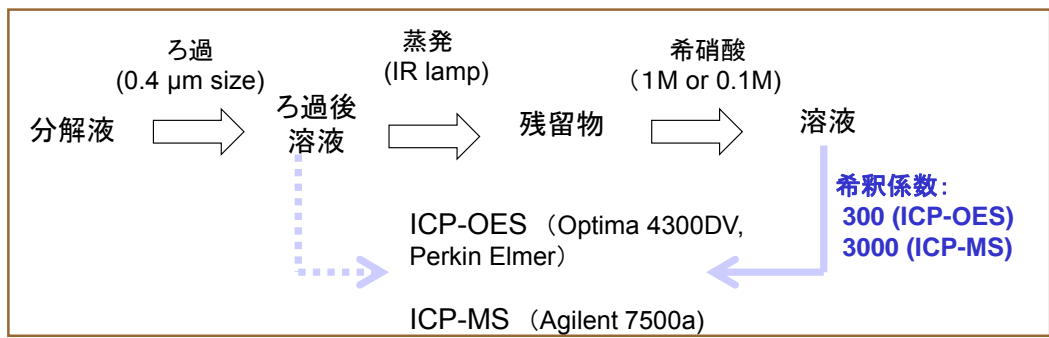


図 III-2.2-2 マイクロ波支援石炭分解と ICP 分析

表 III-2.2-1 および表 III-2.2-2 に、米国 NIST で微量元素の分析値が保証された瀝青炭 NIST-1632c について、分解温度 220°C で行った分析例を 18 種類の元素について示した。第 2 列は標準試料供給元により公表された保証値を含む参照値である。HF の添加の有無を比較すると、分析値にほとんど差はなく、取り扱いが困難な強酸である HF を用いなくても満足な結果が得られることを明らかにした。ICP-MS 法による Se、Cd、Hg の分析において感度が不足する傾向が認められたため、フローインジェクション(FI)法を併用することにより高感度分析 (FI-ICP-MS) 法を確立した。

AIST 法は、マイクロ波加熱を応用したマイルドな処理が特徴で、国際的に使用が制限されつつあるフッ酸を用いない低環境負荷型の分析法であり、従来法に劣らない高感度分析が可能であることが示された。コールバンクの異なる炭種についても、保有全種類について、完全に分解、溶液化でき、微量元素の分析が可能であることを確認している。また、従来法では測定できなかった B についても AIST 法により分析が可能であることを明らかにした。FI-ICP-MS 法によりコールバンク SS 炭について

て測定した例を、図 III-2.2-3 に示した。

表 III-2.2-1 標準石炭試料中の微量元素の分析値(1)

元素	参照値 [$\mu\text{g/g-coal}$]	HNO ₃ +H ₂ O ₂ +HF		HNO ₃ +H ₂ O ₂	
		分析値[$\mu\text{g/g-coal}$]		分析値[$\mu\text{g/g-coal}$]	
		ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS
Li	8	na	7.69±0.03	na	8.6±0.2
Be	1	0.88±0.02	1.01±0.03	0.92±0.06	1.04±0.04
V	23.7±0.5	23.0±2.1	23.1±0.2	21.7±0.7	24.9±0.2
Cr	13.7±0.1	13.1±0.9	13.7±0.4	12.3±0.2	15.0±0.3
Mn	13.0±0.5	12.0±1.3	13.3±0.1	11.8±0.1	14.1±0.1
Co	3.5±0.2	4.1±0.3	3.30±0.03	3.7±0.2	3.56±0.03
Ni	9.3±0.5	10.4±1.0	10.6±0.2	10.0±0.5	11.7±0.3
Cu	6.0±0.2	4.7±0.9	5.9±0.2	4.6±0.4	6.3±0.2
Zn	12.1±1.3	12.3±4.0	15.2±0.5	14.7±3.7	15.7±0.3
Ga	3	4.03±0.08	3.69±0.04	3.8±0.1	4.11±0.06

分解温度：220℃ na：分析値なし

表 III-2.2-2 標準石炭試料中の微量元素の分析値(2)

元素	参照値 [$\mu\text{g/g-coal}$]	HNO ₃ +H ₂ O ₂ +HF		HNO ₃ +H ₂ O ₂	
		分析値[$\mu\text{g/g-coal}$]		分析値[$\mu\text{g/g-coal}$]	
		ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS
As	6.2±0.2	5.8±0.5	6.0±0.1	5.4±0.2	6.4±0.1
Se	1.33±0.03	—	1.6±0.4	—	1.4±0.6
Rb	7.5±0.3	na	6.90±0.05	na	7.31±0.02
Sr	63.8±1.3	59.6±1.2	na	50.3±0.5	na
Cd	0.072±0.007	0.22±0.01	0.09±0.01	0.25±0.01	0.13±0.02
Cs	0.594	na	0.65±0.02	na	0.68±0.01
Ba	41.1±1.6	37.8±1.4	na	34.3±2.0	na
Pb	3.79±0.08	2.9±0.2	4.0±0.1	2.77±0.01	4.3±0.1

分解温度：220℃ na：分析値なし —：検出限界以下

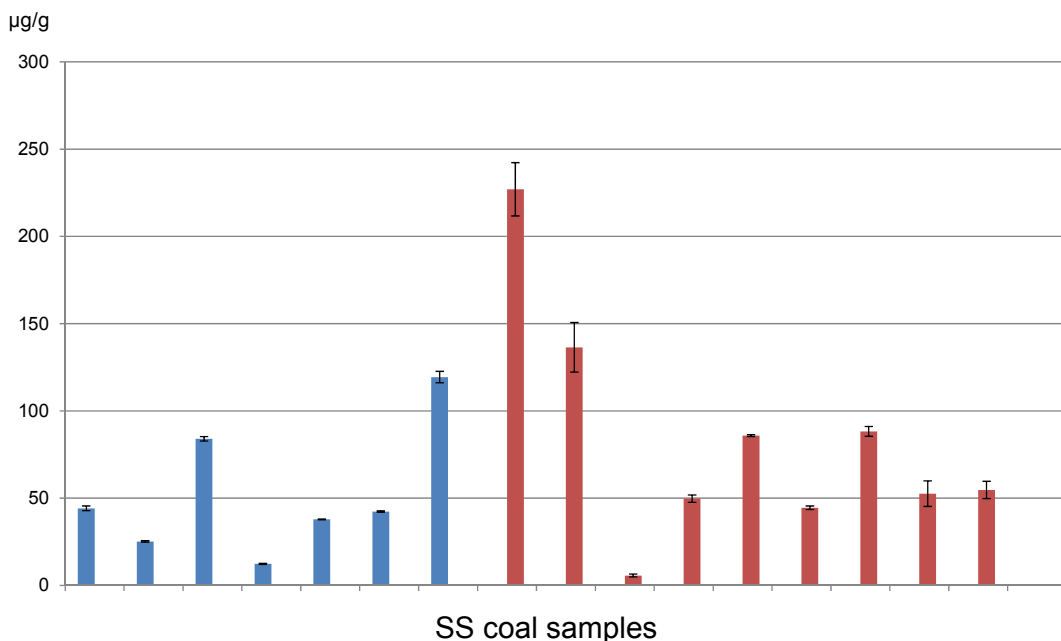


図 III-2.2-3 AIST 法によるコールバンク SS 炭の B (ホウ素) の分析例

2.2.3 AIST法の機種影響評価など汎用化

石炭中に含まれる微量元素の ICP 法による分析のためには、石炭を酸分解等の前処理により溶体化す必要がある。AIST 法はマイクロ波照射-酸分解を用いる前処理法であり、酸混合物中に有害なフッ酸 (HF) を使用しないという特徴がある。産総研において使用されているマイクロ波処理装置は、Anton-Paar 社製のものである。AIST 法の汎用性を確立するためには、この製品と世界的にシェアを二分している Milestone 社製の装置においても AIST 法が適用可能であることを確認する必要がある。AIST 法は、酸分解において HF を用いないため、比較的過酷なマイクロ波照射条件を使用する必要がある。機種によって分解容器の耐圧限度などが異なるため、最適条件を探す必要がある。石炭の認証標準物質 (NIST-1632c) を用いて最適条件の探索を行い、微量元素の効果的な回収が行える条件を確立し、Milestone 社製の装置に AIST 法を適用することを検討した。表 III-2.2-3 のプログラムにおいて、6 ステップ目の条件を変化させて、分解処理を行い、分解溶液について ICP-MS (Agilent 7500cx, He モード) により 17 種の微量元素濃度を測定した。

表 III-2.2-3 マイクロ波照射装置のプログラム

ステップ	時間 [分]	出力 [W]
1	2	250
2	1	0
3	5	250
4	5	400
5	5	500
6	22-42	250-330

図 III-2.2-4 に、上記 6 ステップ目の時間を 22, 32, 42 分と変化させて AIST 法を実施した後の各元素の回収率を示す。3 種の時間において、回収率に大きな差は見られなかったが、一部の元素 (Zn など) は 22 分よりも 32, 42 分の場合の回収率がよかった。また 6 ステップ目の出力を変化させることで、分解処理終了時の容器外部温度を 110-130°C に調整して (Anton-Paar 社製装置の 220-230°C に匹敵)、AIST 法を実施した。いくつかの元素において温度上昇とともに回収率が上昇する傾向が見られたが、130°C の場合に異常値を示す元素もあった。以上の結果より、AIST 法の Milestone 社製マイクロ波処理装置への適用においては、6 ステップ目の時間を 32 分、終了時の外部温度を約 120°C に設定する場合が最も良好な回収率が得られることがわかった。これらの最適条件を使用して、認証標準物質 (NIST 1632c と SARM 20) を測定した場合の結果を、それぞれ表 III-2.2-4 および表 III-2.2.5 に示す。ほとんどの元素について、良好な回収率 (90-110%) が得られており、AIST 法が Milestone 社製装置にも適用できることが証明された。

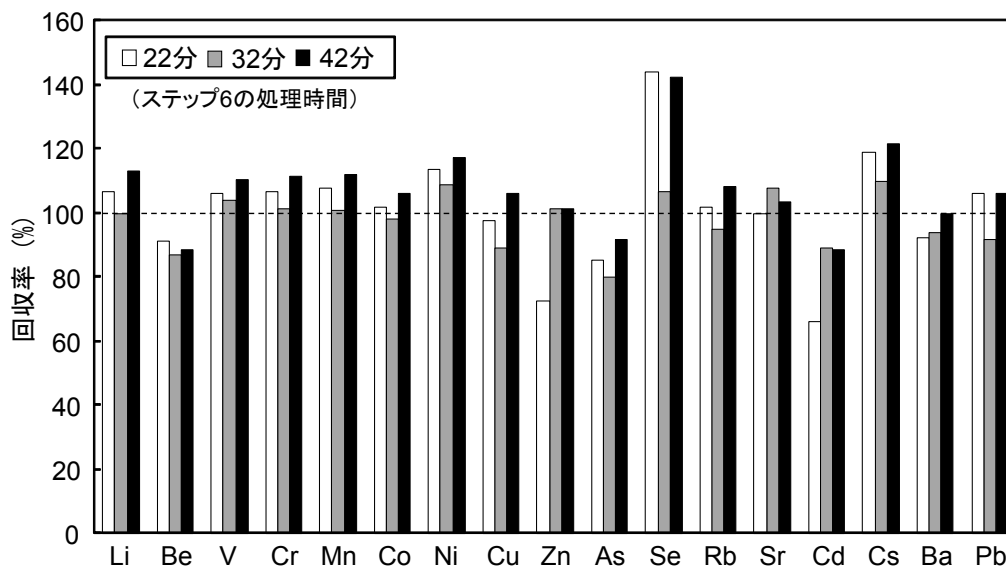


図 III-2.2-4 AIST法における分解時間の影響 (外部温度: 120°C)

表 III-2.2-4 認証標準物質 (NIST-1632c) の測定

測定元素	認証値 ($\mu\text{g/g}$)	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	RSD ^{b)} (%)	回収率 (%)
Li	(8.0) ^{a)}	8.0	2.5	100
Be	(1.0) ^{a)}	0.9	1.1	87
V	23.72 \pm 0.51	24.6	2.4	104
Cr	13.73 \pm 0.20	13.9	3.4	101
Mn	13.04 \pm 0.53	13.1	4.5	101
Co	3.48 \pm 0.20	3.4	2.1	98
Ni	9.32 \pm 0.51	10.1	3.5	109
Cu	6.01 \pm 0.25	5.3	2.9	89
Zn	12.1 \pm 1.3	9.8	5.9	81
As	6.18 \pm 0.27	4.9	7.3	80
Se	1.326 \pm 0.071	1.4	2.7	106
Rb	7.52 \pm 0.33	7.1	1.2	95
Sr	63.8 \pm 1.4	68.7	1.4	108
Cd	0.072 \pm 0.007	0.06	27.4	89
Cs	0.594 \pm 0.010	0.6	2.1	110
Ba	41.1 \pm 1.6	38.6	0.7	94
Pb	3.79 \pm 0.07	3.5	7.5	92

a) カッコ内は参考値、b) 相対標準偏差

表 III-2.2-5 認証標準物質 (SARM20) の測定

測定元素	認証値 ^{a)} ($\mu\text{g/g}$)	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	RSD ^{c)} (%)	回収率 (%)
Li	(90) ^{b)}	93.7	8.2	104
Be	2.5 +0.5, -0.4	2.2	2.9	86
V	47 +3, -2	41.7	7.8	89
Cr	(67) ^{b)}	63.9	7.2	95
Mn	80 +2, -3	83.9	10.2	105
Co	8.3 \pm 0.7	8.1	5.2	98
Ni	25 +1, -2	23.0	6.7	92
Cu	18 +1, -3	18.3	1.0	102
Zn	17 +1, -3	15.5	10.1	91
As	4.7 +1.3, -0.1	4.4	1.7	94
Rb	10 +4, -1	8.9	9.7	89
Sr	330 +8, -12	335.8	8.1	102
Cd	-	0.12	21.1	-
Cs	(2) ^{b)}	2.2	6.5	112
Ba	372 +12, -9	388.4	7.1	104
Pb	26 +3, -6	25.5	11.4	98

a) +および-は95%信頼限界を示す、b) カッコ内は参考値、c) 相対標準偏差

AIST 法による Se、Cd、Hg などの分析においては、ICP-MS 装置への試料溶液導入のためにフローインジェクション (FI) 法を使用する。Agilent 社製の ICP-MS には特に市販の FI 用アタッチメントがないので、6 ポートバルブに PEEK ループを取り付けた FI 装置を自作した。認証標準物質 (NIST 1632c と SARM 20) について、AIST 法によるマイクロ波処理-酸分解と FI-ICP-MS を利用して、各元素濃度を測定した結果を表 III-2.2-6 に示す。Se はよい結果であったが、Cd と Hg は、ある程度の値のばら

つきが見られた。

上述した AIST 法の Milestone 社製マイクロ波処理装置への適用条件をふまえて、ラウンドロビンテストの一環として、5 種の石炭中の微量元素濃度を測定した。マイクロ波処理プログラムの 6 ステップ目は 32 分以上、終了時の外部温度は 120℃以上になるように設定した。

表 III-2.2-6 AIST 法 (FI-ICP-MS) による認証標準物質の測定

元素	元素濃度					
	BCR 181			NIST 1632d		
	認証値	測定値	RSD ^{a)}	認証値	測定値	RSD ^{a)}
	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	(%)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	(%)
Se	1.15 ± 0.05	1.16	3	1.29 ± 0.03	1.32	9
Cd	0.051 ± 0.003	0.035	11	0.08 ± 0.01	0.08	20
Hg	0.138 ± 0.011	0.124	23	0.0928 ± 0.0033	0.0799	22

a) 相対標準偏差

2.2.4 水銀データのクロスチェック

石炭中の微量元素分析において、Hg については JIS 法 (JIS M 8821-2002) がある。この JIS 法の附属書 3 に記載されている金アマルガム捕集操作を伴う加熱気化型原子吸光法 (HVAAS) を用いて、石炭中の水銀濃度測定を行い、AIST 法 (FI-ICP-MS) によるデータとの比較を行った。118 炭種の SS 炭について、HVAAS 法により Hg 濃度の測定を行った。結果の一部を測定回数および RSD 値とともに表 III-2.2-7 に示す (成果報告書には全データを記している)。これらの石炭 (118 炭種) 中の Hg 濃度は 6.8-322 ng/g であったが、2 割程度の炭種において大きな RSD 値 (> 20%) を示した。得られた RSD 値と Hg 濃度の間には相関性はなく、Hg 濃度が低いために測定値がばらつくのではないことがわかった。

表 III-2.2-7 HVAAS による SS 炭中の Hg 濃度測定

Coal	n ^{a)}	Hg 濃度		Coal	n ^{a)}	Hg 濃度	
		測定値 (ng/g)	RSD (%) ^{b)}			測定値 (ng/g)	RSD (%) ^{b)}
SS001	3	173	3.7	SS016	8	23.6	25
SS002	5	22.8	7.8	SS017	8	109	13
SS003	3	65.6	6.0	SS018	8	98.4	5.1
SS004	3	121	1.1	SS019	5	102	15
SS005	3	41.7	2.9	SS020	3	176	4.5
SS006	3	56.5	9.2	SS021	3	63.3	1.8
SS007	3	11.6	9.0	SS022	6	98.4	19
SS008	3	13.8	5.8	SS023	3	17.9	3.8
SS009	3	25.5	2.9	SS024	6	25.0	30
SS010	8	27.7	11	SS025	6	44.1	26
SS011	8	12.7	5.4	SS026	4	31.2	12
SS012	6	38.0	8.6	SS027	3	69.9	1.4
SS013	8	23.4	36	SS028	6	28.0	28
SS014	8	17.9	20	SS029	3	26.6	1.9
SS015	8	24.8	15	SS030	12	94.8	7.2

a) 測定回数

b) 相対標準偏差

石炭中の Hg 濃度測定において、データのばらつきが大きい場合があることが報告されており、石炭中において Hg が偏在している可能性がある。HVAAS 測定の 1 回の試料量は 50 mg であり、この量では石炭中の Hg 偏在による影響が回避できないと考えられる。このため、大きな RSD 値 (RSD > 20%) が得られる石炭について、石炭粒子の均一化处理として、試料 3 g 程度をめのう乳鉢にとり、5 分ほど粉碎処理をしたものを調製した。表 III-2.2-8 に、均一化处理を行った SS 炭の Hg 濃度測定結果を示すが、RSD 値が大きく減少しており、石炭中における Hg の偏在が緩和され、測定値のばらつきが小さくなったと考えられる。

表 III-2.2-8 均一化处理後の SS 炭の Hg 濃度測定

石炭	Hg 濃度		石炭	Hg 濃度	
	測定値 (ng/g)	RSD (%) ^{a)}		測定値 (ng/g)	RSD (%) ^{a)}
SS013	22.3	8.5	SS067	102	5.9
SS016	27.5	12	SS071	35.3	12
SS022	94.4	2.1	SS072	76.1	19
SS024	26.6	2.7	SS075	115	8.5
SS025	45.3	3.1	SS081	25.0	13
SS028	29.1	4.6	SS082	5.8	8.9
SS032	15.3	7.1	SS084	21.1	16
SS035	97.7	12	SS085	15.0	15
SS036	113	13	SS087	13.1	7.0
SS039	29.5	2.2	SS095	13.5	10
SS048	142	9.4	SS114	76.4	5.2
SS049	63.9	4.7	SS117	14.6	18
SS054	12.9	8.0			

a) 相対標準偏差

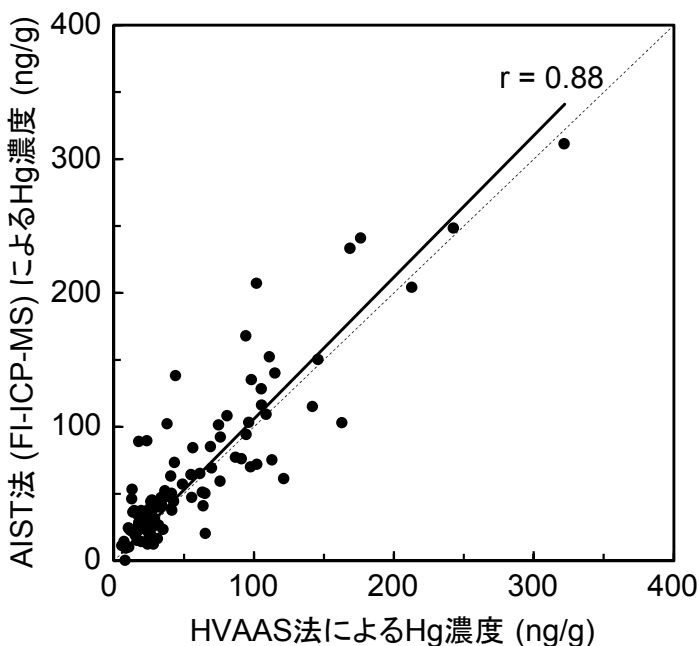


図 III-2.2-5 SS 炭中の Hg 濃度について AIST 法 (FI-ICP-MS) と HVAAS 法との比較

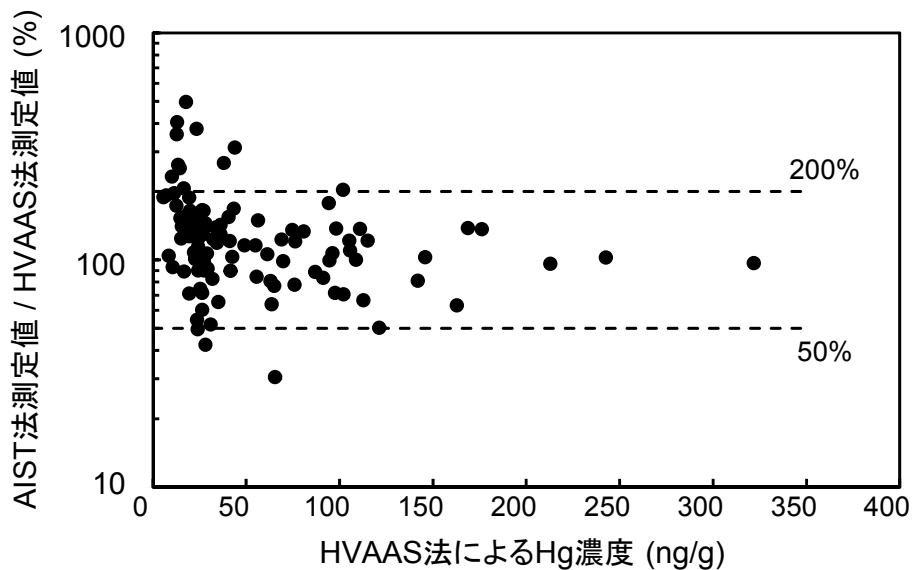


図 III-2.2-6 AIST 法測定値と HVAAS 測定値の比の Hg 濃度に対するプロット

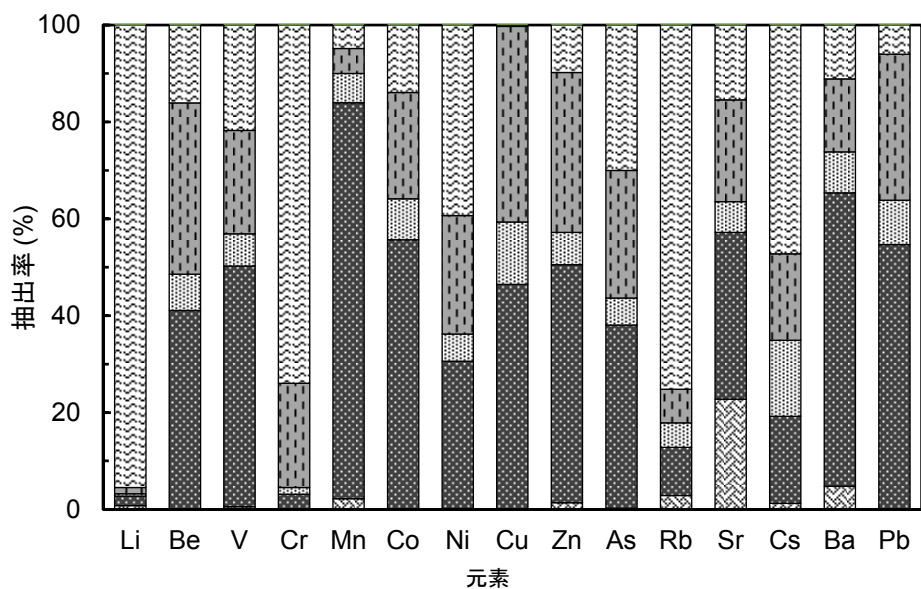
図 III-2.2-5 に、SS 炭 (105 炭種) 中の Hg 濃度測定について、AIST 法 (FI-ICP-MS) 測定値と HVAAS 法測定値を比較したプロットを示す。図 III-2.2-6 に、AIST 法測定値と HVAAS 法測定値の比を Hg 濃度 (HVAAS 法) に対してプロットした図を示す。AIST 法測定値において、87%の石炭が HVAAS 測定値の 1/2~2 倍値の範囲に入った。ブランク試験の標準偏差から求めた定量下限値は、HVAAS 法について 4.0 ng/g、AIST 法について 20 ng/g であった。

2.2.5 AIST 法における溶解機構の解明

AIST 法による石炭からの微量元素の溶解機構を解明するためには、まず石炭中に含まれる微量元素の存在形態を知る必要がある。石炭中の微量元素は、種々の鉱物 (ケイ酸塩、炭酸塩、硫化物など) の中に含まれると考えられている。このような微量元素の存在形態を解明する方法として、逐次抽出法がある。これは、種々の抽出溶媒を用いて石炭から微量元素を抽出する方法で、抽出溶媒の種類によって溶解する鉱物種が異なることから、目的とする元素がどの鉱物種に含まれているかを解析するものである。本研究では、マイクロ波処理-酸分解 (MW-AD) を併用する方法である Spears らの方法 (Report CCC/36, IEA Coal Research) を一部改変した表 III-2.2-9 のような方法を用いた。図 III-2.2-7 に結果を示すが、ほとんどの元素について、Spears らの結果と同様の結果を示した。オリジナルの Spears らの方法における Step 5 は、AIST 法よりマイルドな条件での MW-AD/HNO₃ 処理であり、さらに Step 6 として MW-AD/HNO₃+HF 処理を行っている。すなわち、AIST 法を用いると、Step 6 で回収される元素 (ケイ酸塩鉱物中の元素) まで抽出できたと考えられる。他の数種の石炭 (NIST 1632c やラウンドロビン石炭など) についても逐次抽出を行ったが、石炭中に含まれる微量元素は、炭酸塩鉱物、硫化物鉱物、ケイ酸塩鉱物中含まれ、それぞれの割合は石炭の種類によって大きく異なることがわかった。

表 III-2.2-9 石炭中に含まれる微量元素の逐次抽出

抽出段階	抽出溶媒・方法	溶出鉱物
Step 1	純水	可溶性分
Step 2	3% HCl	炭酸塩鉱物 (カルサイト)
Step 3	5% HNO ₃	炭酸塩鉱物 (ドロマイト・アンケライト)
Step 4	60% HNO ₃	黄鉄鉱等
Step 5	MW-AD/HNO ₃ (AIST 法)	ケイ酸塩鉱物からも抽出



H₂O
 3% HCl
 5% HNO₃
 60% HNO₃
 MW-AD (HNO₃, AIST法)

図 III-2.2-7 逐次抽出による微量元素溶出 (SARM 20)

SS 炭には JIS 法 (JIS M 8815) による灰の成分分析データがあり、石炭を灰化したものについて、容量法により Al、Ca、Fe、Mg 等の主要無機元素の含有量が酸化物基準で測定されている。これらの値と灰分含有量の値より、石炭中に含まれる Al、Ca、Fe、Mg 等のおおよその値を換算で求めることができる。SS 炭に含まれるこれらの主要無機元素について、AIST 法測定値と容量法換算値の比較を行った結果を図 III-2.2-8 に示す。4 種の元素において、傾き 0.87-1.00、相関係数 $r = 0.92-0.98$ の直線が得られ、特に Al の相関性はよかった。また、すべての場合切片は 0 に近かった。これらの結果は、主要無機元素についての AIST 法測定値の定量性を保証するものではないが、AIST 法により Al、Ca、Fe、Mg 等の主要無機元素がほとんど溶解していることは明かである。

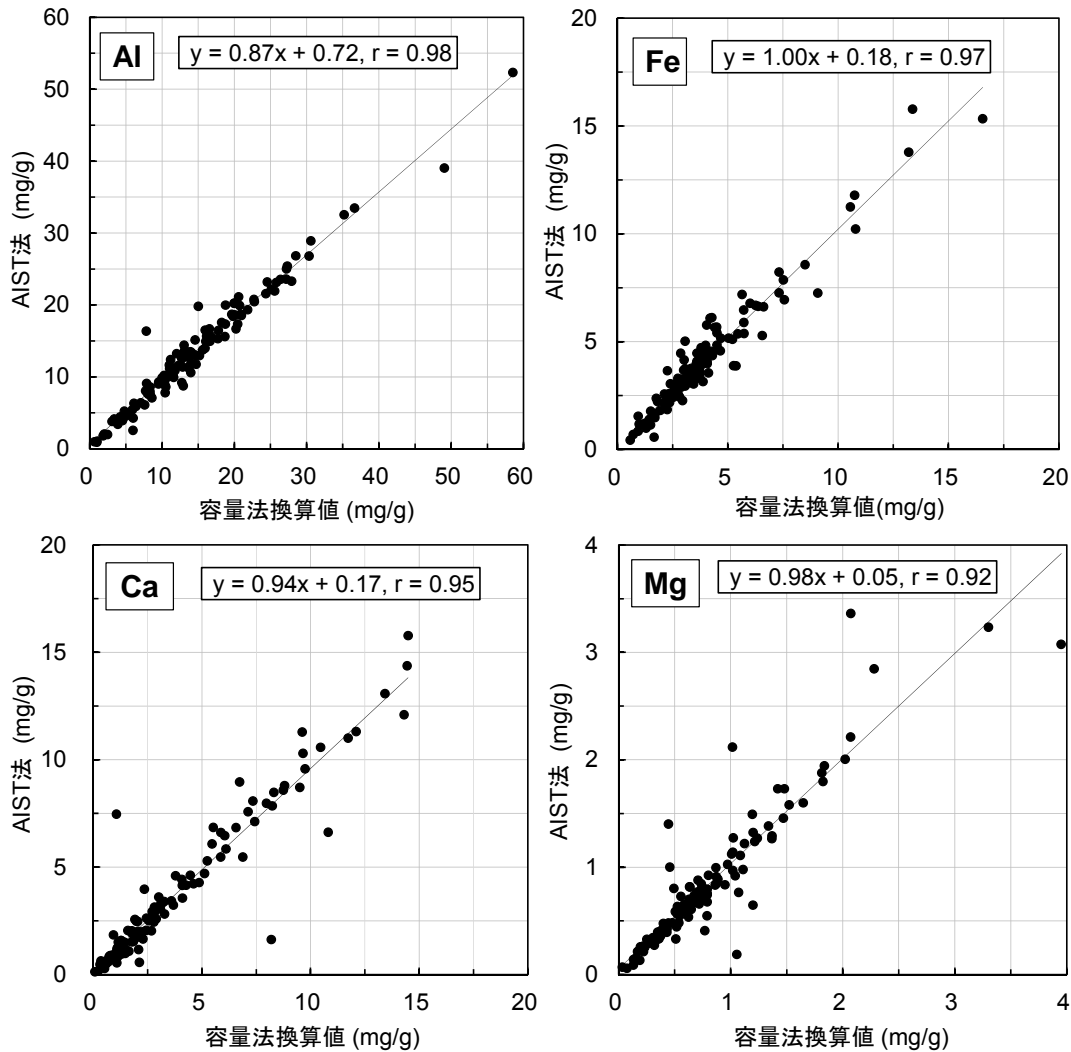


図 III-2.2-8 主要無機元素濃度についての AIST 法測定値と容量法換算値との比較

石炭中において、Ca や Mg は炭酸塩鉱物であるカルサイトやドロマイトの構成元素であり、Fe は黄鉄鉱などの硫化物鉱物の主要構成元素である。AIST 法によりこれらの元素がほとんど溶解しているということは、炭酸塩鉱物や硫化物鉱物が分解されていることを示す。また、Al はケイ酸塩鉱物である長石や粘土鉱物の構成元素である。すなわち、ケイ酸塩鉱物において Al は Si と並ぶ主要構成元素であるので、これがほとんど溶解しているということは、HF を用いてケイ酸塩マトリクスを分解しなくても、 HNO_3 のみによりこの中に存在するほとんどの元素が抽出されることを意味する。以上の結果より、AIST 法により炭酸塩鉱物や硫化物鉱物はほとんど分解することにより、これらに含まれる微量元素は溶解し、またケイ酸塩鉱物中に含まれる微量元素も、 HNO_3 に抽出されることにより溶解すると考えられる。前述したように、石炭中に含まれる微量元素は種々の鉱物中に様々な割合で含まれているが、AIST 法によりこれらの微量元素は効果的に溶解すると推察される。

2.2.6 ラウンドロビンテスト

本プロジェクトで実施した規格化活動についての経緯は以下のとおりである。

産総研より 2005ISO/TC27 東京会議において提案された「AIST 法」は、SC5/WG8 で審議され、総会を経て、CD 段階にあった分析ガイダンス ISO23380 Guide to the trace elements in coal(プロジェクトリーダー 豪州 CSIRO K. Riley 氏)の Annex B に採用されることとなった。ところが、FDIS 投票時に AIST 法を解説した Annex B について、2007 年ロッテルダム会議の席上、特定の方法のみを記載するのは、ガイドの性格にそぐわないとの意見が多数を占め、Annex B は削除することが決議された。日本代表団は、FDIS 段階では、editorial 修正に限られるはずであることを強く主張したものの、FDIS 段階で内容が変更されるという極めて異例の事態となった。

他案件の紛糾から、中央事務局(CS)の裁定により決議が約1か月凍結されている間に、プロジェクトリーダーによりメールベースの討議が提起され、本プロジェクトはガイドであることから広く手法を記載するべきとの合意が形成され、産総研法が Annex B に引用記載された形で改訂され、再度 FDIS 投票が行われることとなった。その後、ガイダンス ISO23380:2008 は、2008年10月2日付で最終のタイトルは Selection of methods for the determination of trace elements in coal と発行となった。

これを受けて、JISC 石炭・コークス規格委員会では、将来的には、ICP 法による石炭中微量元素の分析方法の ISO 化を目指すものの、平成 21 年度の委員会で、ISO23380:2008 をもとに JIS 規格制定の方針を確認するとともに、JIS 規格化においては、ISO/TC27 ロッテルダム会議の議論を受け、国内規格の後ろ盾の必要性から JIS 規格を先行させるとの結論となった。平成 22 年度に、第 1 回石炭・コークス規格委員会にて作業開始が決定され、下部委員会を置かず、本委員会直轄で指導を受けつつラウンドロビテストに向けた国内機関の共同実験体制を組むこととなった。ところが、前処理の加熱条件がマイクロ波装置ごとに異なり、その条件出しにかなりの作業が必要なことが明らかとなり、平成 23 年度は、マイクロ波装置の異機種間照射条件等と実験手順の調整に費やされた。測定元素の適用範囲の拡大を目指したホウ素の定量法の検討、微量金属の定量精確性の確認等を行い、ホウ素の定量法については定量可能な分析条件を見出し、さらに標準物質を用いた微量金属を定量精確性の確認も行った。これらの結果を基に、平成 24 年度中にラウンドロビテストを 3 機関(大学、企業、公的機関)の体制により、標準炭 5 種 (SRM+SS) を使用して行われた。各機関の使用機器の組み合わせを表 III-2.2-10 に示す。

表 III-2.2-10 各機関の使用機器の組み合わせ

	マイクロ波装置	ICP 装置
鹿児島大学	Milestone	Agilent Technologies
出光興産	Anton-Paar	PerkinElmer
産総研	Anton-Paar	Agilent Technologies

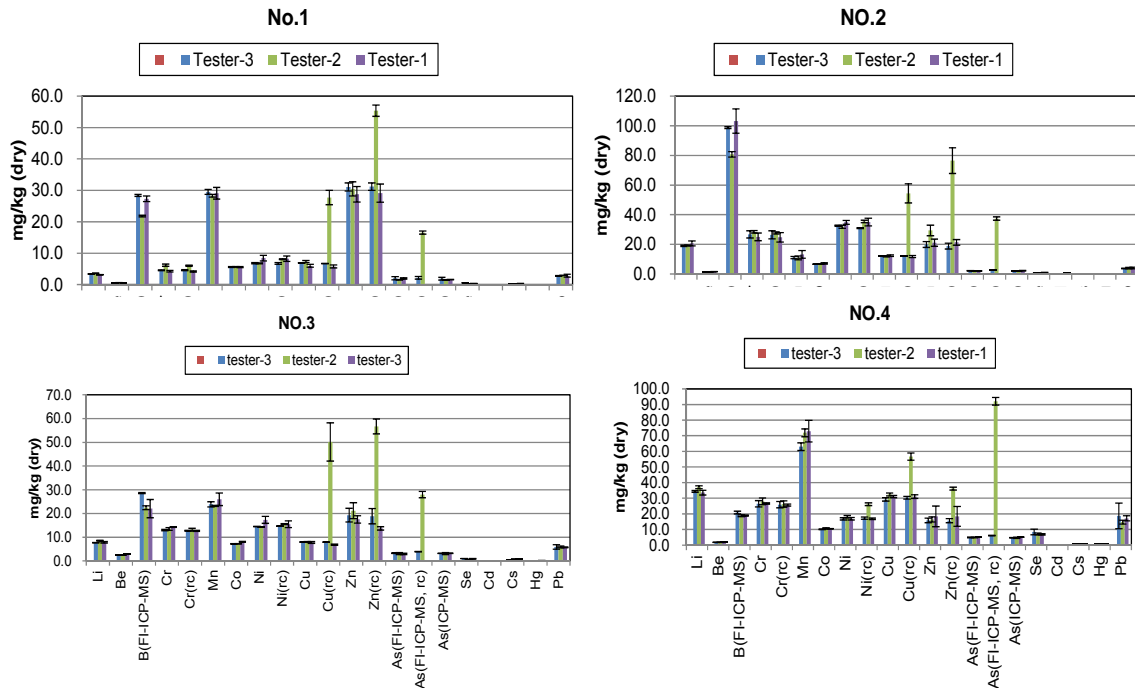


図 III-2.2-9 コールバンク SS 炭 4 種についてのラウンドロビテスト結果

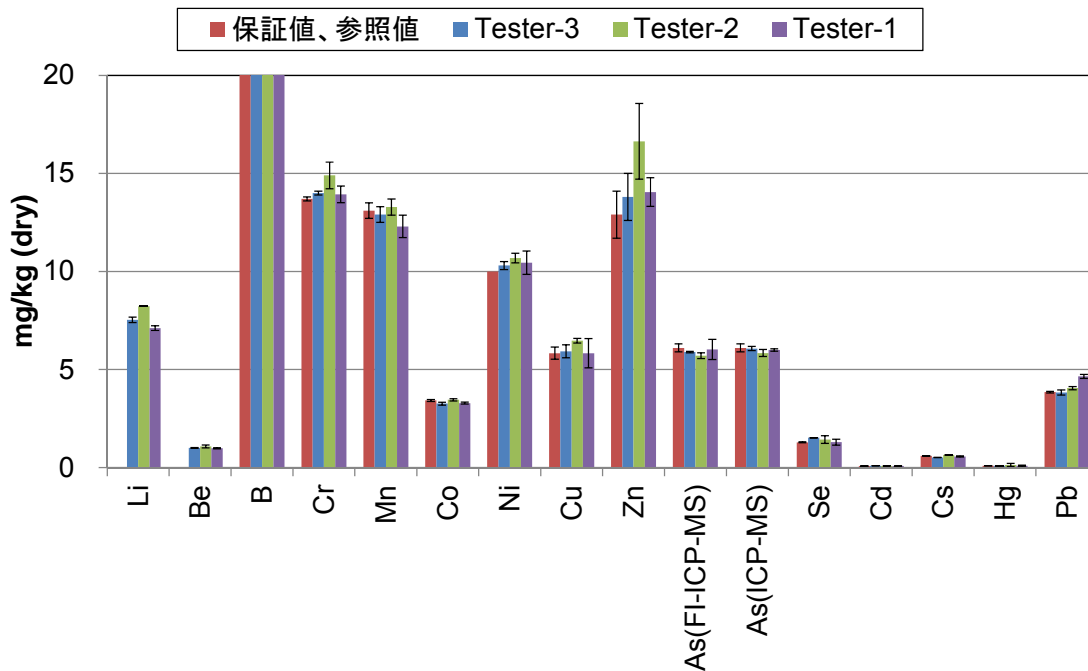


図 III-2.2-10 標準炭についてのラウンドロビントテスト結果

国内3機関によるラウンドロビントテストの結果を、コールバンクSS炭4種について図 III-2.2-9に、標準炭試料について図 III-2.2-10に示した。対象とした元素は、ホウ素を含む15元素(Li, Be, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Cs, Hg, Pb および B)である。反応セルを用いた測定において乖離が認められる例があるものの、3機関の結果は比較的良好な分布の範囲を示している。特に標準炭についての3機関による分析結果では、機関間のばらつきはそれほど大きくなく、かつ認証値と比較的良好な一致を示している。

ラウンドロビントテストの分析データは、JISC 石炭・コークス規格委員会のデータ検証に関する専門家が不在となったため、現在、他の規格委員会に属する TC69(統計的方法の適用)の専門家に依頼し、規格案としての最終作業を行っているところである。

2.2.7 まとめ、今後の課題

石炭の利用に際して環境に排出される微量元素が問題視され、各国において排出規制が厳格化される傾向にあるが、微量元素については、近年の関心の高まりと分析技術の発達を背景に、高感度、高分離能の測定機器を用いた研究例が多数報告されているものの、分析定量化の標準化については課題が多く残されている。石炭中微量元素の分析および定量法は今後、需要の全量を海外炭に依存せざるを得ない我国にとって、輸入炭に対する品質基準を明確にするために大変重要である。本研究では、微量元素の分析および定量法の標準を早期に確立し、我が国の石炭輸入および利用に不利を生じない工業標準規格を提案することを目的とした。

石炭中微量元素の分析法として ICP 法と発光分析(AES)または質量分析(MS)を組み合わせた方法が試料中の微量、極微量元素を同時定量できる特長を有することから有望とされているが、本研究では ICP 法に組み合わせるマイクロ波利用の石炭前処理法を検討し、硝酸(HNO₃)および過酸化水素水(H₂O₂)を加えた混合溶液に入れ、マイクロ波照射により、温度 240℃以下で溶解させるという新規手法により、高い回収率と分析精度を得ることができることを明らかにした。

コールバンクの異なる炭種についても、保有全種類について、完全に分解、溶液化できることを確認した。本手法を主要灰分元素及び微量灰分元素に適用し、容量法との比較から灰分元素が完全に溶解されることを解明した。

国内3機関によるラウンドロビントテストの結果、従来法(ISO23380 Annex A 等のフッ酸を使用する方法)では不可能であったホウ素の測定を、コールバンク試料炭について AIST 法により実施、良好な結果が得られたため、分析データは、TC69(統計的方法の適用)の専門家に依頼し、規格案としての最終作業を行っているところである。今後ラウンドロビントテストのデータ処理を可及的速やかに完了し、石炭・コークス規格委員会の審議を経て JIS 化を実現する予定である。その後、JIS を背景に、AIST 法を記載した ISO 規格案を ISO/TC27 (固体化石燃料) に提案する予定である。

最後に、今回試験法の規格化を進めるに際し課題として明らかになったことは、企業大学も含め石炭分析関係の人材固定化、減少、高齢化が年々進んでいることである。

試験規格制定作業のみならず ISO など国際会議においても日本の影響力は年々減少しており、使用石炭のほぼ全量を輸入に頼らざるを得ない我が国にとって、石炭品質面での発言力確保は必須と考えられる。その意味でも今後続く人材育成を産学官通じて検討する必要がある、コールバンクの維持拡充を行っていた本事業の後に続く事業の中で石炭分析分野の若手人材育成が必要であろう。

2.3 ガス状微量成分の高精度分析手法の開発、規格化、実装置での測定及び挙動検討

2.3.1 概要

石炭に含まれるセレンやホウ素は揮発性が高く、燃焼に伴い揮発し、煙道内で一部ダストへ付着する。ダストへ付着した粒子状のセレンとホウ素の大半は集じん装置でダストと共に捕集され、ガス状のセレンとホウ素は集じん装置を通過し、湿式の脱硫装置でほぼ全量捕集される。日本の多くの石炭火力発電所には、集じん装置および湿式の脱硫装置が設置されているため、煙突からの排出の影響は小さい。しかし、海外では、湿式脱硫装置の普及率が低く、脱硫装置が設置されていない場合、集じん装置を通過するガス状物質は煙突から大気へ排出されると考えられる。石炭燃焼プロセスにおける排ガス中のセレンとホウ素は、プロセス内でガス状として存在する割合の影響が大きいと考えられるが、プロセス内の挙動は十分な解明に至っていない。

セレンとホウ素の石炭燃焼プロセスにおける挙動の解明や排出実態の把握には、高精度な分析法が必要である。固液中の分析法は、国内外で高精度な分析法が規定されているが、ガス中ガス状セレン測定法は、JIS K0083 や EPA method 29 に規定されているものの、燃焼排ガスへの適用性は明確でなく、また、ガス中ガス状ホウ素の測定法については JIS や ISO 等に規定されていない。そのため、燃焼排ガス中のガス状のセレンとホウ素の高精度な測定法が必要である。そこで本章では、排ガス中のガス状のセレンとホウ素の高精度な測定法の開発、規格への提案、ならびにホウ素、セレンのプラントにおける挙動データの取得、検討を実施した。

2.3.2 ガス状セレン測定法

(1) 吸収剤の吸収性能の調査

平成 18 年度 NEDO 調査研究「石炭利用プロセスにおける環境への影響低減手法の調査／計測・分析手法に係る調査」にて、我が国や米国にて排ガス中ガス状金属類の吸収液として規定されている 4 種類の吸収液（硝酸、臭素飽和臭化水素酸、硝酸酸性過酸化水素水、過マンガン酸カリウム溶液）を用いて燃焼排ガス中セレンを測定した。その結果、いずれの吸収液でも十分な測定精度が得られず、各吸収液のガス状セレンに対する吸収性能が低いことが一因と考えられた。そのため、本プロジェクトでは、新たなガス状セレンの吸収剤として、ガス状成分除去に使用される活性炭（関東化学社製 活性炭素）と固体中セレン分析時にセレンの揮発防止剤として使用される硝酸マグネシウム溶液を用い、これら吸収剤の吸収性能を調査した。後段の吸収剤からセレンはほとんど検出されず、また、吸収剤出口フィルターからセレンが検出されなかったことから、排ガス中ガス状セレンの測定値が低い原因は、吸収剤のガス状セレンに対する吸収性能ではなく、ガス状セレンが吸収剤まで到達しておらず、吸収剤上流部へ付着し、回収できていない可能性が考えられた。

(2) ガス状セレンの配管付着の検証

ガス状セレンがガス採取時に配管等へ付着する可能性を検討するため、ガス採取後の配管等に残留するセレンを定量した。

検出された全セレン量に対する、吸収液、配管の洗浄液および洗浄後配管からそれぞれ検出されたセレン量の割合（検出割合）を図 III-2.3-1 に示す。本図より、JIS 等の公定法でセレンを定量する吸収液と吸収液による配管の洗浄液に加え、吸収液で洗浄した後の配管からもセレンが全検出量の約 24%検出された。この結果より、排ガス採取時にセレンが、吸収液での配管洗浄では回収できないほど強固に配管へ付着していることが明らかとなった。

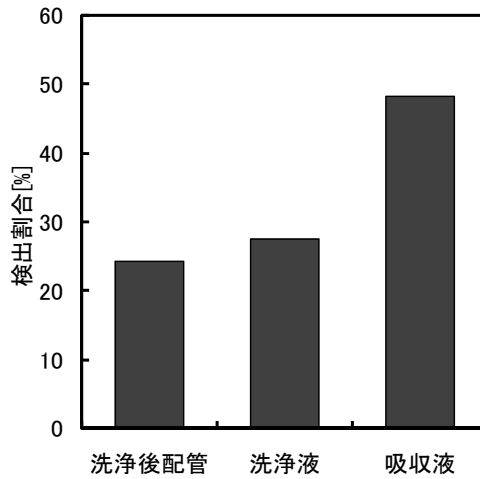


図 III-2.3-1 配管残留、洗浄液および吸収液からのセレン検出割合

(3) 配管へのセレン付着機構の解明

排ガス採取時に配管内に強固に付着するセレンの化学形態を把握するため、ガス状セレンを含む模擬燃焼排ガスと石炭燃焼特性実証試験装置の燃焼排ガスを採取し、吸収液での洗浄後に配管へ残留しているセレンの化学形態を、Spring-8 の BL16 B2 における蛍光 XAFS (X 線吸収微細構造 : X-ray absorption fine structure) 測定により評価した。

セレンの吸収端は、セレンの酸化数が高いほど高エネルギー側にシフトすることが知られており、標準物質の測定結果との比較により、配管へ付着したセレンの酸化数を分析した。セレンの標準物質として、0 価のセレン (Se)、4 価の二酸化セレン (SeO_2)、及び 6 価のセレン酸ナトリウム (Na_2SeO_4) を採用した。洗浄後配管中セレンとセレンの標準物質の吸収端近傍の XANES スペクトルを図 III-2.3-2 に示す。洗浄後配管中セレンの吸収スペクトルは、模擬燃焼排ガス及び石炭燃焼排ガスでの試験によらず、0 価のセレンのスペクトルと良く一致しており、配管内に残留するセレンは 0 価のセレンであることが明らかとなった。燃焼排ガス中セレンの化学形態は 4 価の二酸化セレン (SeO_2) と推定され、排ガス採取時にセレンの一部は配管内で、0 価のセレンに還元し、付着していることになる。

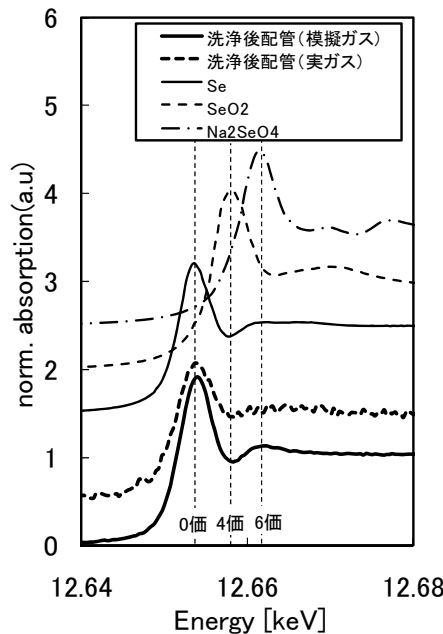


図 III-2.3-2 洗浄後配管中セレンの XAFS スペクトル

(4) 配管への付着セレン回収法の検討

実際に微粉炭火力発電所等で測定する際、付着セレンの回収が必要な配管の長さが 10 m 程度となる場合がある。そのため、配管へ付着した 0 価のセレンの定量に、配管を細かく切断してふっ化水素酸等を用いてセレンを抽出する固体中セレンの分析方法を使用することは困難である。また、温硝酸

は 0 価のセレンを溶解するが、採取後配管に残留する 0 価のセレンを全量回収するためには、配管を適当な長さに切断し、沸騰した硝酸に 1 時間程度漬け込む必要があり、配管に付着した 0 価のセレンの洗浄液としては適さない。そのため、本検討では、配管へ付着した非水溶性の 0 価のセレンを水溶性の 4 価や 6 価に酸化し、洗浄液へ溶解させる方法を検討した。0 価のセレンを酸化、回収する溶液として、強い酸化剤である硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$) を選定した。

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ による付着セレン回収法を検証するため、石炭燃焼排ガスを 2 台の排ガスサンプリング装置にて同時に採取し、一方のガス採取後の配管を、水にて洗浄した後、さらに吸収液（硝酸酸性過酸化水素水）で洗浄した（回収法①）。他方の配管は、過マンガン酸カリウム濃度が 3 g/L の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ にて洗浄した（回収法②）。各回収法で洗浄した後の配管は、温硝酸を用い、配管へ残留するセレンを抽出し、ICP-MS にて定量した。その結果、ガス採取後配管の洗浄によって回収されるセレン量は、回収法①に比べて回収法②の方が多くなっており、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ による洗浄で、水や吸収液では回収できないセレンが回収できることが判明した。しかし、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ で洗浄した後の配管からも若干のセレンが検出された。 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ 中の過マンガン酸カリウム濃度が高いほど、0 価のセレンの溶解度が高くなることから、過マンガン酸カリウム濃度を 10 g/L とし、燃焼排ガスと模擬燃焼排ガスを採取した後の配管を洗浄したところ、洗浄後の配管からセレンは検出されなかった。このことから、過マンガン酸カリウム濃度が 10 g/L の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ での洗浄により、排ガス採取時に配管へ付着するセレンが全量回収できることが判明した。

本プロジェクトの検討結果に基づき明確にした、排ガス中ガス状セレンの測定に必要な諸条件を表 III-2.3-1 に示す。

表 III-2.3-1 排ガス中ガス状セレン測定法の諸条件

①ダスト除去部温度	排ガス温度
②ガスとの接触面の材質	石英ガラス又は四ふっ化エチレン樹脂
③吸収液	硝酸酸性過酸化水素水 (HNO_3 (5%) / H_2O_2 (10%))
④配管の加熱保温温度	130℃以上
⑤吸収液の冷却	氷水にて冷却
⑥採取後配管の洗浄液	硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液 KMnO_4 (10g/L) / H_2SO_4 (1+15)

The diagram illustrates the experimental setup for gas sampling. It starts with a probe inserted into a duct, leading to a dust removal section. The gas then passes through a cooling tank, three absorption bottles, an empty bottle for mist removal, a dehumidifier, an aspirator pump, a gas meter, and finally a flow meter.

試料ガスと接触するプローブ、ダスト除去部、ダスト捕集部から吸収瓶までの配管等の材質は石英ガラスと四ふっ化エチレン樹脂とする。プローブの先端近くにダスト除去部を設置し、排ガス温度に加熱保温する。ダスト除去部出口から吸収瓶入口までの配管は 130℃以上に保温する。吸収液には硝酸酸性過酸化水素水を用い、ガス採取時には氷水等により、0～10℃に冷却する。排ガスを吸引ポンプにより、1～1.5 L/min で、吸引ガス量が 120 L となるまで吸引する。排ガス採取後の配管は、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ によって洗浄し、吸収液と洗浄液中のセレンを、それぞれ ICP-MS にて定量する。各液中セレン量と吸引ガス量より、排ガス中ガス状セレン濃度を算出する。本測定で求められる排ガス中セレン濃度は、燃焼排ガス中の単体セレンの濃度で表される。

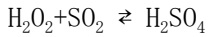
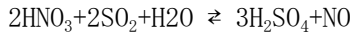
2.3.3 排ガス中ホウ素測定法

ガス状ホウ素はプローブ、配管、ダスト捕集用フィルター等に吸収される可能性があり、高精度な

測定のため、本検討では、プローブや配管の材質等の条件を最適化すると共に、測定精度に及ぼす排ガス温度の影響を検討した。

(1) 硝酸酸性過酸化水素水のガス状ホウ素吸収性能に与える SO₂ の影響

平成 18 年度の NEDO 調査研究「石炭利用プロセスにおける環境への影響低減手法の調査／計測・分析手法に係る調査」にて、ガス状ホウ素は、硝酸酸性過酸化水素水でほぼ全量捕集できることが明らかとなっている。しかし、硝酸酸性過酸化水素水は、次式に示すように、排ガス中の SO₂ により、吸収液中の HNO₃ と H₂O₂ の濃度が低下し、ガス状ホウ素の吸収性能が低下する可能性が考えられる。



そこで、本検討では、硝酸酸性過酸化水素水のガス状ホウ素吸収性能に与える SO₂ 濃度の影響を検討した。実験では、ガス状ホウ素発生装置を用いて、ガス状のホウ酸 (H₃BO₃) をホウ素として 1 mg/m³ 含む模擬燃焼排ガスを発生させ、SO₂ 濃度のみを 500、1000、2000 ppm の 3 条件で、硝酸酸性過酸化水素水を用いてガス状ホウ素を回収した。その結果、いずれの試験でも供給ホウ素濃度と硝酸酸性過酸化水素水にて測定した濃度は一致しており、硝酸酸性過酸化水素水のガス状ホウ素吸収性能には SO₂ の影響がないことが明らかとなった。以上の検討より、硝酸酸性の過酸化水素水は、ガス組成の影響なくガス状ホウ素を全量吸収できることが判明した。

(2) 測定に及ぼす配管の材質の影響

排ガス温度が高い場合、サンプリングプローブには、ステンレスや石英ガラス製のものが使用される。そこで、精度に与えるサンプリングプローブ材質の影響を検討するため、ステンレス及び石英ガラス製のサンプリングプローブを用いた 2 台の測定装置を用いた 2 系列の測定装置により、石炭燃焼特性実証試験装置の脱硝装置入口にて 350℃ の排ガス中ガス状ホウ素を同時に測定した。結果として、石英ガラス製のサンプリングプローブを用いた場合、2 回の測定値はほぼ一致しており、洗浄液からホウ素は検出されていない。しかし、ステンレス製のサンプリングプローブを用いた場合、洗浄液からホウ素が検出され、この値を加えても、排ガス中ホウ素の測定値は、石英ガラス製プローブを用いた場合に比べ低くなった。これは、ガス状ホウ素が、吸収液による洗浄では回収できないほど強固にステンレス製のサンプリングプローブに付着していることを示唆しており、ガス状ホウ素の測定には石英ガラスまたは四ふっ化樹脂を用いる必要があるといえる。

(3) 測定に及ぼすフィルターの材質の影響

排ガスを吸引する際、通常、ダスト除去のためにはシリカ製フィルターとアルミナバインダを含むシリカ製フィルターが使用される。そこで、本検討では、両フィルターへのガス状ホウ素の吸着あるいは吸収について検討した。その結果、アルミナバインダを含むシリカ製フィルターがガス状ホウ素を吸着あるいは吸収するため、ガス状ホウ素を測定する際のダスト除去用のフィルターに適さないことが明らかとなった。

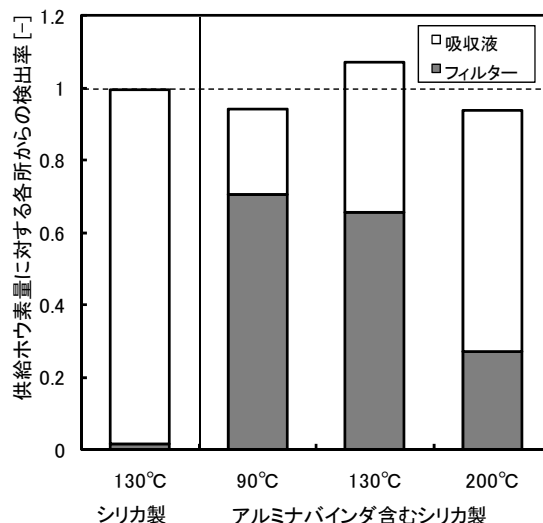


図 III-2.3-3 フィルターのガス状ホウ素吸収性

(4) 測定に及ぼす排ガス温度の影響

微粉炭ボイラー内の挙動を把握する際、燃焼排ガスの温度は測定箇所により異なり、一様ではない。そこで、模擬燃焼排ガスを用いて、ダスト除去部の温度を変化させた場合のフィルターと石炭灰のガス状ホウ素吸収性を実験した。その結果、フィルターホルダーの温度や石炭灰の有無に係わらず全ての条件において、供給濃度と測定濃度はほぼ一致しており、排ガス温度が 130℃以上であれば、ガス状ホウ素は、石炭灰やフィルターへ吸着あるいは吸収されず、300℃でも堆積した石炭灰からホウ素は揮発しないことがわかった。

本プロジェクトでの検討結果を基に、排ガス中ガス状ホウ素の高精度な測定に必要な諸条件を表 III-2.3-2 に示す。試料ガスと接触するプローブ、ダスト除去部、ダスト除去部から吸収瓶までの配管等の材質は石英ガラスまたは四ふっ化エチレン樹脂製とし、アルミナバイндаを含むシリカ製フィルターはガス状ホウ素を吸収しダスト除去には使用できないため、シリカ製のフィルターを使用する。ダスト除去部は、排ガス温度に加熱保温し、ダスト除去部出口から吸収瓶入口までの配管は 130℃以上に保温する。吸収液には硝酸酸性過酸化水素水を用いて、ガス採取時には氷水等により 0~10℃に冷却し、吸引ポンプにより排ガスを 1~1.5 L/min の速度で、吸引ガス量が 120 L となるまで吸収液に通ガスする。排ガス採取後の配管は、吸収液によって洗浄し、吸収液と洗浄液中ホウ素を ICP にて定量し、溶液中のホウ素量と吸引ガス量から排ガス中ガス状ホウ素濃度を算出する。また、ICP では、ホウ素単体の濃度が測定されるため、本測定で求められる排ガス中ホウ素濃度は、燃焼排ガス中の単体ホウ素の濃度で表される。

表 III-2.3-2 排ガス中ガス状ホウ素測定法の諸条件

①ダスト除去部温度	試料排ガス温度
②ガスとの接触面の材質	石英ガラス又は四ふっ化エチレン樹脂 (アルミナバイндаを含むろ紙は使用不可)
③吸収液	硝酸酸性過酸化水素水 (HNO ₃ (5%) / H ₂ O ₂ (10%))
④配管の加熱保温温度	130℃以上
⑤吸収液の冷却	氷水にて冷却
⑥採取後配管の洗浄液	吸収液 (硝酸酸性過酸化水素水)

2.3.4 分析手法の実ガスへの適用性評価

開発した分析手法の実ガスへの適用性を評価するため、乱流燃焼試験炉において温度の異なる 2 点 (280℃、150℃) で排ガス中のガス状のセレンとホウ素、および石炭灰等の粒子に付着したセレンとホウ素 (粒子状のセレンとホウ素) を測定した。

排ガス中のガス状のセレンとホウ素、および石炭灰等の粒子に付着したセレンとホウ素 (粒子状のセレンとホウ素) の量を測定し採取試料中に含まれるセレン及びホウ素量を算出した。結果を図 III-2.3-4 及び図 III-2.3-5 に示す。2 種の石炭及び温度の異なる 2 点において、セレンの物質収率は 89%~99%、ホウ素の物質収率は 83%~108%と 2 元素ともに良好であった。以上の検討により、開発した分析手法は実ガスに対して適用可能であることを明らかにした。

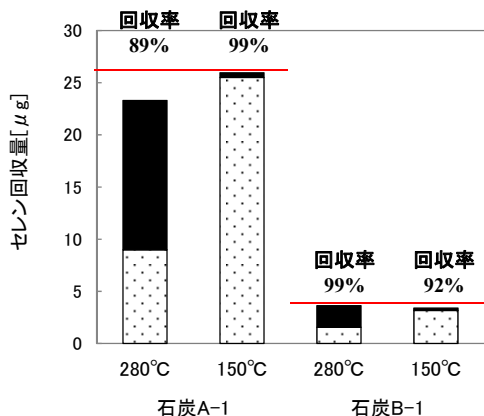


図 III-2.3-4 セレン回収量[μg]と物質収支[%]

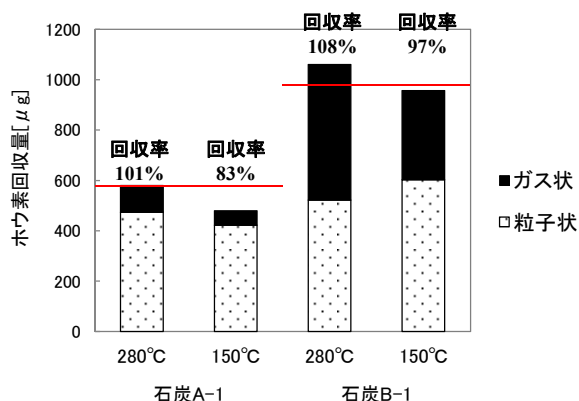


図 III-2.3-5 ホウ素回収量[μg]と物質収支[%]

2.3.5 ガス状ホウ素及びガス状セレンの分析手法の規格化に向けた試験及び提案

(1) 分析手法の規格化に向けた試験

測定法の JIS 及び ISO 規格への提案には、標準ガスを用いた併行精度及び再現精度を明らかにすると共に、燃焼排ガス試験における不確かさ評価を行う必要がある。そのため、ガス状セレンおよびホウ素発生装置の模擬燃焼排ガスと石炭燃焼特性実証試験装置の燃焼排ガスを採取し、排ガス中のガス状セレンおよびホウ素測定法の規格への提案に必要なデータを取得した。

(2) 分析手法の規格化に向けた提案

ガス状ホウ素の分析手法については 2012 年に JIS K0081 として規格化が完了し、ガス状セレンの分析手法については現在 JIS 化、ISO 化を推進中であり、規格化完了の目途が立った。達成状況及び今後の見込みを表 III2.3-3 に示す。

表 III2.3-3 規格化の達成状況

		目標	達成状況
ホウ素	JIS	JIS 化	JIS 化完了 (2012.8 JISK0081)
	ISO	-	-
セレン	JIS	JISC 付議	JISC へ提出し、今年度中に JIS 化の見込み。
	ISO	ISO へ提案	FDIS 案段階で、来年度中に ISO 化の見込み。

2.3.6 発電所等におけるガス状ホウ素及びセレンの分析手法の適用性評価、挙動データ取得及び挙動検討

(1) 発電所等におけるガス状ホウ素及びセレンの分析手法の適用性評価

乱流試験炉や石炭燃焼特性実証試験装置による検討により、排ガス中ガス状セレン及びホウ素の分析手法を確立した。しかし、発電所等実機プラントは燃焼試験炉と比較しサンプリング配管が長いなどの相違点がある。そこで、実機発電所において測定手法の再現性や分析業者間の誤差、排ガス組成が分析精度に与える影響を検討し、分析手法の発電所等実機プラントにおける適用性を評価した。その結果、ホウ素、セレンともに再現性は良好であり、分析業者間の誤差も少なく、排ガス組成が大きく異なる 2 か所で精度よく測定することができた。なお、これらの測定結果は規格化における付属資料として掲載した。

(2) ホウ素及びセレンのプラント内挙動データの取得及び挙動検討

乱流燃焼試験炉および石炭燃焼特性実証試験装置を用いて挙動データを取得し、ホウ素及びセレンのプラント内挙動を検討した。

(a) プラント内セレンとホウ素の挙動に関する検討

プラント内の微量物質の挙動を検討するためには、集じん装置や脱硫装置などの排煙処理設備における微量物質の除去特性、燃焼に伴う石炭からの揮発特性、ならびに煙道におけるガス状物質の石炭灰への移行特性を把握し、各特性に及ぼす影響因子を明確にする必要がある。そこで、本項では、セ

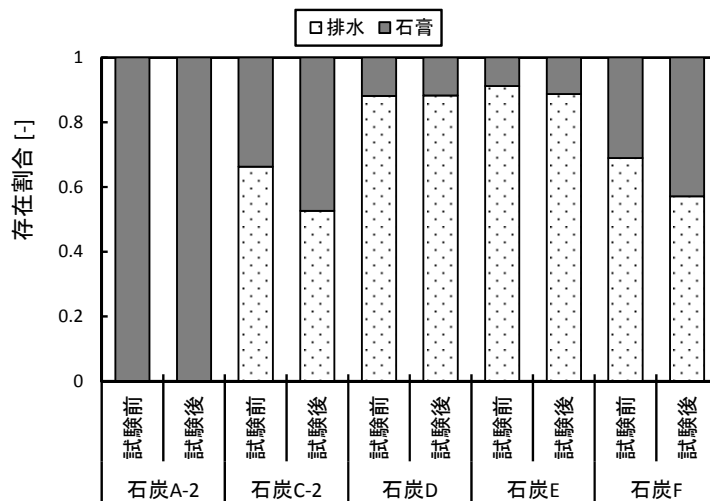
レンとホウ素について、前項で取得した石炭燃焼試験炉及び乱流燃焼試験炉の挙動データ、ガス状セレン及びホウ素発生装置を用いた基礎試験から、これらの特性を検討した。

なお、石炭燃焼実証試験炉は実機を模擬したプラント構成であることから、排煙処理設備前後の挙動観察や、排煙処理設備による除去特性の検討を実施した。一方で乱流燃焼試験炉は、排ガスや粒子の採取箇所が幅広い温度域にわたり多数設置されており、温度変化に伴う挙動を詳細に検討できることから、煙道におけるガス状ホウ素及びセレンの石炭灰への移行特性の検討を実施した。また前述したように、石炭燃焼特性実証試験装置ではセレンの物質収支が不良であったため、セレンの挙動検討については、物質収支が良好である乱流燃焼試験炉を主に用いることとした。

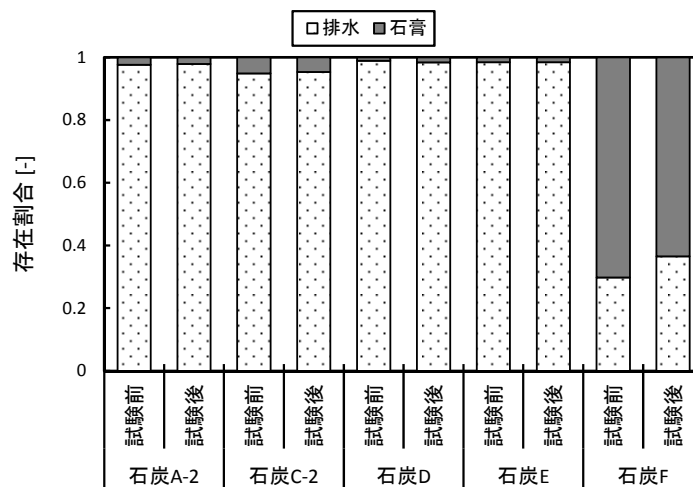
(b) 排煙処理装置における微量物質の除去特性

排煙処理装置における微量物質の除去特性について、前項にて取得した石炭燃焼試験炉の結果より検討した。その結果、セレンとホウ素ともに、集じん装置入口の粒子状の物質質量と、集じん装置から石炭灰に含有して排出する物質質量がほぼ等しく、集じん装置出口では粒子状物質がほとんど検出されていなかった。この結果より、セレンとホウ素ともに集じん装置で石炭灰に含有している粒子物質はほぼ全量集じん装置で捕集されることが判明した。また、集じん装置出口（脱硫装置入口）にて、ガス状で存在するセレンとホウ素の物質質量と脱硫スラリーへの移行量がほぼ等しく、脱硫装置出口では、ガス状のセレンとホウ素がほとんど検出されなかったことから、集じん装置を通過したガス状のセレンとホウ素は共に、湿式脱硫装置にてほぼ全量捕集され、煙突からはほとんど排出されないことが明らかとなった。

次に、脱硫装置にて捕集されたセレンとホウ素の移行先（排水または石膏）を検討するため、各試験にて採取した脱硫スラリーをろ過し、排水と石膏の含有量を定量した。セレンとホウ素の排水と石膏に存在する割合を、図 III-2.3-6 (a) (b)に示す。脱硫スラリー内において、試験によってセレンの排水と石膏の存在割合が変化しており、脱硫装置にて捕集されたセレンは脱硫スラリー内で排水と石膏に移行し、その割合は石炭性状等により大きく変化すると考えられた。一方、ホウ素は石炭Fを除き、脱硫スラリー内では、排水中に含有しており、脱硫装置で捕集されたホウ素はほぼ全量排水へ移行すると考えられた。



(a) セレン



(b) ホウ素

図 III-2.3-6 脱硫スラリー内のセレンおよびホウ素の排水と石膏中の存在割合

(c) 燃焼に伴う石炭からの揮発特性

石炭燃焼特性実証試験装置におけるセレンとホウ素の挙動試験結果より、いずれの試験でもセレンは火炉下部から排出されるクリンカ灰から検出されておらず、燃焼に伴い全量石炭から揮発すると考えられた。一方、ホウ素は、全ての試験において、クリンカ灰に含まれ、石炭燃焼場においても一部石炭灰中に残存することが判明した。

石炭燃焼に伴うホウ素の揮発に関するこれまでの検討により、ホウ素はチャー燃焼時に溶融した石炭灰に溶け込み残留し、石炭からの揮発率は石炭灰の溶融性の指標の一つである B/A 比 (Base/Aid 比、Base : $Fe_2O_3+CaO+MgO+Na_2O+K_2O$, Acid : $SiO_2+Al_2O_3+TiO_2$) と石炭灰含有率の積と相関が見られることを明らかにしている。そこで、石炭燃焼特性実証試験装置の試験結果を用いて、B/A 比×石炭灰含有率と石炭燃焼に伴うホウ素揮発率の関係を調査した。

その結果、図 III-2.3-7 に示すように、石炭 D を除き、B/A 比×石炭中灰分含有率の増加に伴い石炭からのホウ素揮発率が低下する傾向が見られた。石炭 D については、B/A 比と灰溶融温度に相関が見られず、B/A 比が大きいにも関わらず溶融温度が高い石炭であったことが原因と考えられた。これらの結果から、本検討においても、石炭燃焼に伴うホウ素の揮発特性には主に石炭灰の溶融性が影響すると考えられた。また、石炭 D のような石炭についても使用するためには、B/A 比ではない、灰の溶融性を示す方法や指標の確立が必要である。

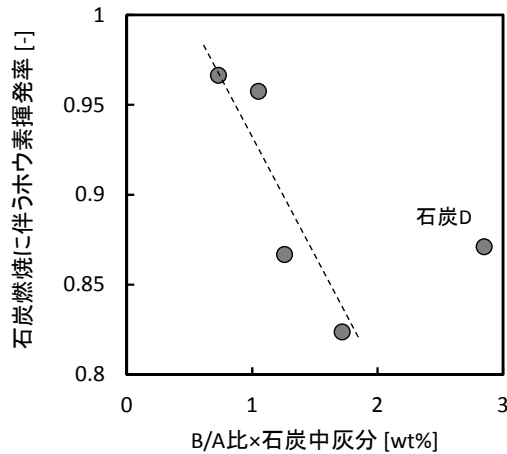


図 III-2.3-7 石炭燃焼に伴うホウ素揮発率と石炭性状の関係

(d) 煙道におけるガス状セレンとホウ素の石炭灰への移行特性

石炭燃焼特性実証試験装置にて温度の異なる箇所から排出された石炭灰中のセレンとホウ素の濃度を用いて、火炉から排出されたガス状のセレンとホウ素が煙道において石炭灰に移行する特性を検討した。

セレンについて、ガス状セレンの一部は 550°C以上の高温域にて、石炭灰中の Ca や Fe に吸収され石炭灰へ移行すると考えられている。ガス状セレンが高温域にて Ca や Fe に吸収されると仮定した場合、石炭灰のセレン吸収量は、石炭灰中の Ca や Fe の含有量が多く、排ガス中セレン濃度が高いほど、石炭灰中セレン濃度が高くなる。そこで、石炭燃焼特性実証試験装置で処理ガス温度が 350～650°Cであるエアヒータから捕集された石炭灰中セレン濃度と、石炭灰中の Fe_2O_3 と CaO の含有率と石炭中セレン濃度の積との関係を調査した。本検討では、排ガス中セレン濃度について、燃焼に伴いセレンはほぼ全量揮発すると考えられることから、高温域での排ガス中セレン濃度の指標として、石炭中セレン濃度を用いた。その結果、図 III-2.3-8 に示すように、石炭灰中の Fe や Ca の含有量、および石炭中セレン濃度の増加に伴い高温域から採取した石炭灰（エアヒータ灰）中セレン濃度が高くなることがわかった。ガス状セレン発生装置を用いた検討では、350°C以上の温度域では、活性炭へは吸着しないことから、ガス状セレンは、高温域にて、石炭灰中の Ca と Fe に吸収され石炭灰に移行したと判断できる。ただし、石炭中セレンを基準とした 350°C以上の温度域で石炭灰に移行するセレンの割合は 1%未満であり、ガス状セレンの石炭灰への移行は主に 350°C未満の温度域で生じていると考えられる。

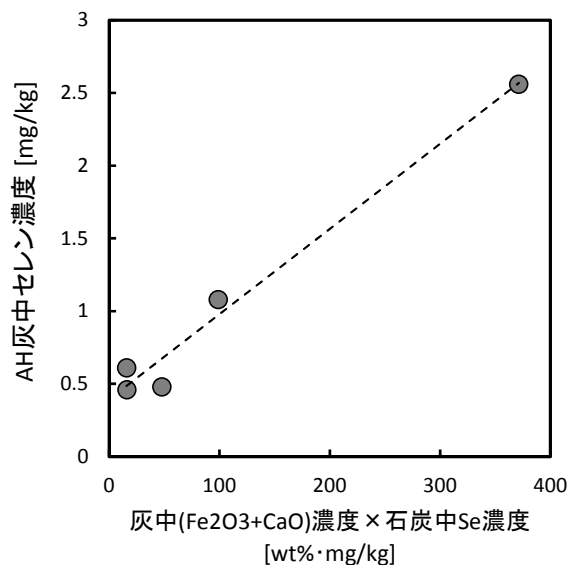


図 III-2.3-8 煙道の高温域におけるガス状セレンの石炭灰への移行特性

そこで、350°C未満の温度域で生じていると考えられるガス状セレンの石炭灰への移行を確認する

ため、乱流燃焼試験炉の温度の異なる4点（1000℃、500℃、310℃、120℃）で石炭灰を採取し、石炭灰中のセレン濃度を分析した。その結果、500℃未満の温度域においてガス状セレンの石炭灰への移行が生じており、かつ温度低下に伴いガス状セレンの石炭灰への移行速度は上昇することが確認された。（図 III-2.3-9）

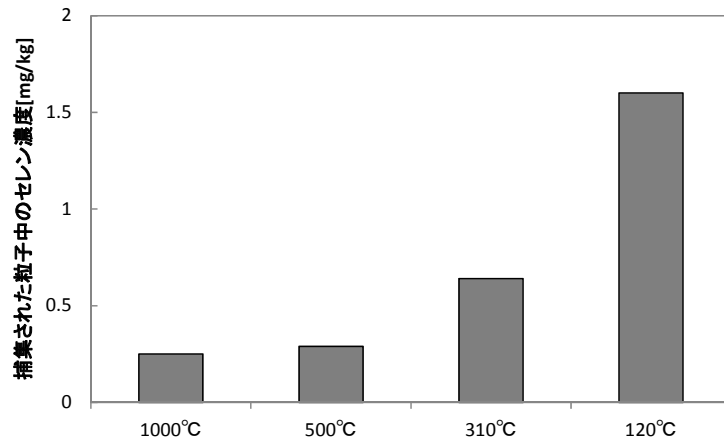


図 III-2.3-9 捕集石炭灰中のセレン濃度 [mg/kg] (温度別)

さらに、ガス状セレンの石炭灰への移行の影響因子検討のため、灰中未燃分に着目し、同一炭種で燃焼条件を変えたときのデータを採取した。その結果、灰中未燃分が多い燃焼条件のとき、捕集石炭灰中のセレン濃度が増加した。すなわちガス状セレンの石炭灰への移行量が増加したと考えられる（図 III-2.3-10）。このことから、灰中未燃分は 500℃未満の温度域におけるガス状セレンの石炭灰への移行の影響因子であると考えられた。

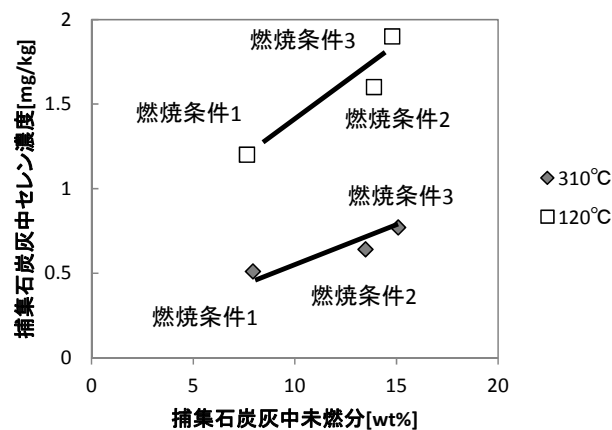


図 III-2.3-10 捕集石炭灰中のセレン濃度と未燃分の関係

次に、ホウ素について、ガス状ホウ素が石炭灰へ移行する温度域を調査するため、石炭燃焼特性実証試験装置の処理ガス温度が異なる装置から捕集した石炭灰中ホウ素濃度を比較した。その結果を、図 III-2.3-11 に示す。本図より、いずれの試験においても、クリンカ中の濃度に比べて AH 沈降灰中の濃度が高く、AH 以降で採取された石炭灰中濃度は AH 沈降灰中のホウ素濃度とほぼ同じ濃度であった。これらの結果から、ガス状ホウ素の石炭灰への移行は主に 350℃以上の温度域までに生じ、低温域では排ガスに含まれるガス状ホウ素と粒子状ホウ素の割合の変化は非常に小さいことがわかった。

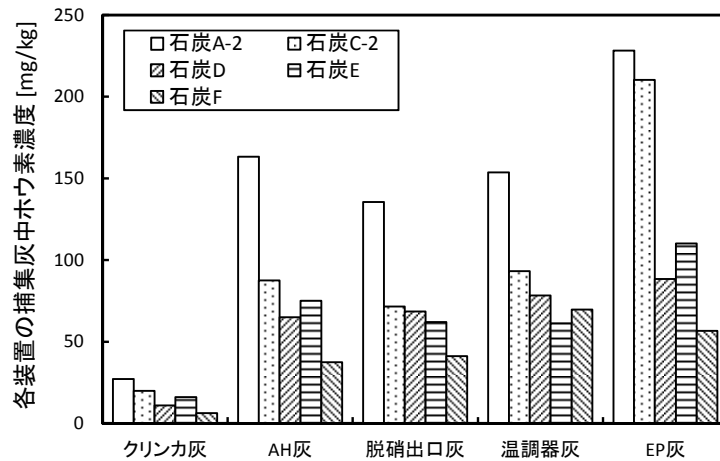


図 III-2.3-11 各石炭燃焼時の捕集石炭灰中ホウ素濃度

ガス状ホウ素は 350℃以上の温度域で石炭灰へ移行し、この温度域では、灰中の未燃分への吸着は生じないことから、石炭灰中成分と化合物を生成していると考えられる。そこで、350℃以上の温度域にてガス状ホウ素と化合物を生成できる成分を熱力学平衡計算にて推定した。計算結果として、ガス状ホウ素は、石炭灰中成分のアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムと化合物を生成することがわかり、ガス状ホウ素は高温域にて、Al、Mg、Ca、Na との反応により石炭灰へ移行していると推定できる。

そこで、ガス状ホウ素を吸収する石炭灰中の成分として、高温域にてホウ素と化合物を生成する可能性がある Al、Mg、Ca を選定し、ホウ素を含む模擬燃焼排ガスをを用いて各試料へのホウ素吸収性を検討した。その結果、ガス状ホウ素は高温域で石炭灰中のカルシウム、マグネシウム、ナトリウムに吸収されている可能性が示唆された。

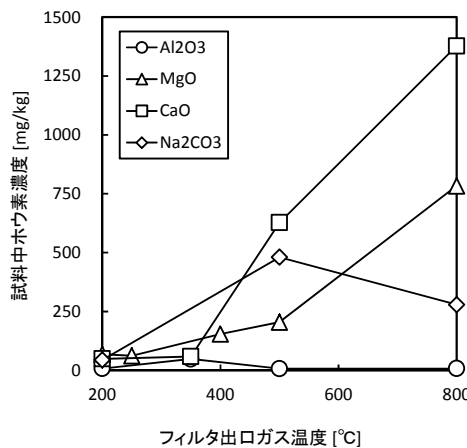


図 III-2.3-12 ガス状ホウ素吸収試験後の試料中ホウ素濃度

ガス状ホウ素が 350℃以上の高温域にて、石炭灰中のカルシウム、マグネシウム、ナトリウムに吸収されると仮定した場合、火炉出口から脱硝入口までに石炭灰がガス状ホウ素を吸収する量は、石炭灰中の Mg、Ca、Na の含有量が多く、排ガス中ホウ素濃度が高いほど、石炭灰への移行量が多くなると考えられる。そこで、石炭燃焼特性実証試験装置のクリンカ灰から脱硝入口までの灰中濃度の増加濃度と、石炭灰中の MgO、CaO、Na₂O の含有率と排ガス中ガス状ホウ素濃度の積との関係を調査した。本検討では、排ガス中ガス状ホウ素濃度として、石炭中ホウ素濃度と前節にて検討した石炭からの揮発率との積を用いた。その結果を図 III-2.3-13 に示す。本図より、石炭灰中の MgO、CaO、Na₂O の含有率と排ガス中ガス状ホウ素濃度が高いほど、火炉出口から脱硝装置までに石炭灰に移行するガス状ホウ素量が多くなり、良好な相関が得られた。これまでの結果から、石炭燃焼排ガス中において、ガス状ホウ素は、主に 350℃以上の高温域において、石炭灰中のカルシウム、マグネシウム、ナトリウムに吸収され、石炭灰へ移行していると判断できる。

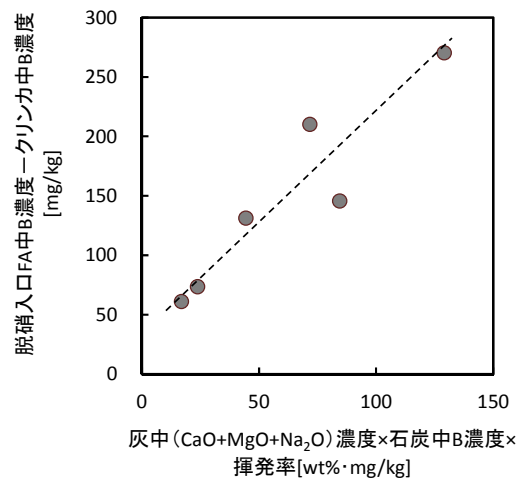


図 III-2.3-13 ガス状ホウ素の移行特性と石炭性状の関係

2.3.7 国連環境計画の水銀・石炭パートナーシップへの対応

環境への水銀排出に国際的な関心が高まる中、国連環境計画（UNEP）は最大の人為排出源とされる石炭燃焼に関して、石炭パートナーシップと呼ばれる協力機構を設置している。石炭パートナーシップは、IEA Clean Coal CentreのDr. L. Slossを指導者として、排出量の多い中国、インド、ロシア、南アフリカを対象に、排出実態把握、排出削減等に関わる取り組みをサポートしている。実施にあたっては、石炭燃焼プロセスの水銀排出に関する専門家会議であるMEC（Mercury Emission from Coal）にて水銀のプラント内挙動、除去技術、排出実態等に関する最新情報の交換を行っており、本会議にて最新情報の収集を行った。また、石炭火力に対する微量物質の規制は、米国が先行しており、EUEC（Energy, Utility & Environment Conference）等の国際会議に参加し、米国の石炭火力からの微量物質の排出に関する規制動向等を調査した。水銀を中心に、最新の規制動向、および検討されている水銀の抑制技術を取りまとめた。（詳細は報告書本文を参照。）

2.3.8 まとめ

本章では、ガス状微量成分の高精度分析手法の開発、規格化、実装置での測定及び挙動検討を実施した。

ガス状セレンの高精度分析手法の開発にあたり、吸収液の性能を検討するとともに、配管へのセレン付着機構を明らかにし付着セレンの回収法を見出した。ガス状ホウ素の高精度分析手法の開発にあたり、吸収液の選定、サンプリング配管やフィルター材質の最適化を実施した。これらの検討結果をもとに、高精度分析に必要な手法を開発した。また、開発した手法を燃焼排ガスや、発電所等実装置に適用できることも確認した。

併せて、開発した分析手法の規格化を試みた。規格化に向けて必要なデータを試験装置や実装置で取得するとともに、JIS 化及び ISO 化を検討した。ガス状ホウ素の分析手法については 2012 年に JIS K0081 として規格化が完了し、ガス状セレンの分析手法については現在 JIS 化、ISO 化を推進中であり、規格化完了の目途が立った。

また、開発した分析手法を用いて挙動データを取得し、プラント内のセレン及びホウ素挙動を検討した。排煙処理設備におけるセレン及びホウ素の除去特性を検討した結果、石炭燃焼に伴い発生するセレン及びホウ素はほぼ全量が集じん設備及び湿式脱硫装置で捕集されることが明らかになった。また、脱硫装置で捕集されたセレンのうち排水と石膏に分配する割合は石炭性状によって大きく異なること、脱硫装置で捕集されたホウ素はほぼ全量が排水へ移行することがわかった。燃焼に伴う揮発を検討した結果、セレンは燃焼に伴いほぼ全量揮発するのに対し、ホウ素は石炭燃焼場でも熔融灰に取り込まれ、一部が揮発せずに残存することがわかった。煙道におけるガス状セレンとホウ素の石炭灰への移行特性を検討した結果、ガス状セレンは主に 350°C 未満の温度域で石炭灰への移行が進行すること、移行特性には灰中未燃分が影響することを明らかにした。一方、ガス状ホウ素は、主に 350°C 以上の温度域で石炭灰中のカルシウム、マグネシウム、ナトリウムへ移行することを明らかにした。

また、国際的な関心が高まっている水銀排出について、専門家会議や国際会議に参加し、規制動向や、検討されている水銀の抑制技術についてとりまとめた。

IV. 実用化，事業化の見通し

1. 今後の展開と成果の実用化可能性

本事業の目標と達成可能性、今後の取組み及び開発スケジュールを表 IV-1-1 及び図 IV-1-1 にまとめた。

表 IV-1-1 本事業の目標と達成可能性など

項目		本事業の目標	達成可能性など
コールバンクの拡充	収集石炭数 石炭データ 微量データ (AIST法) (+ホウ素)	118炭種 118炭種 118炭種 40炭種	低品位炭(亜瀝青炭)を中心に目標炭種数を収集し、分析を実施。収集炭種数およびそれらの分析に関する目標は達成。今後ユーザー要望の高い低品位炭を中心に拡充を図りたい。
石炭中微量元素の分析手法の開発と規格化	ISO JIS	本規格案策定 JIS化活動	・ラウンドロビンテストを通じ、精度、再現性、操作性の検証を行い、JIS化活動を進める。 ・JIS化活動における検証はISO化に活用する。 ・規格化は達成(する見込み)。
ガス状ホウ素・セレンの高精度分析手法の開発	B Se	- JIS化 WD作成 JISC付議	・BのJIS化についてはすでに完了しており、規格化を達成済。 ・SeのISO化、JIS化については、完了までの目途が付き規格化を達成予定。
石炭燃焼プラント内ホウ素及びセレンの挙動調査		挙動説明	・実機またはベンチプラントにおけるガス状および粒子状のホウ素およびセレンを測定し、プラント内の挙動影響因子を説明できた。本事業の目標は達成済。今後、挙動モデル化、対策技術に取り組みたい。

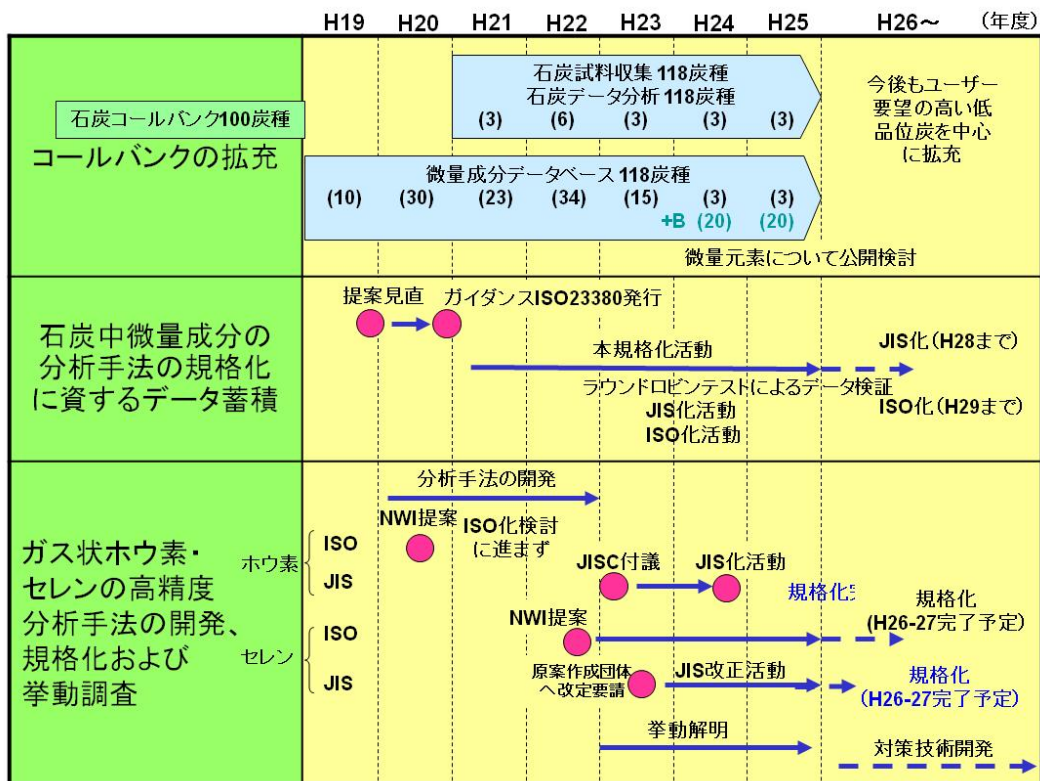


図 IV-1-1 今後の開発スケジュール

2. コールバンクの拡充

コールバンクのデータベースのさらなる拡充を目指し、コールバンクの既存一般分析に加えて、産総研法による微量成分分析を行いデータベースの更なる拡充を進めた。石炭としては CCT の国際展開を考慮して低品位な炭種や微量元素含有量の多い炭種を新たに選定してデータの蓄積を行なった。一般分析値のデータベースについては、JCOAL に所定の申込をしたうえでパスワード発給を受け、

ウェブサイトからアクセス可能である。現在、コールバンクデータベースへの登録ユーザー数は 669 ユーザー（平成 26 年 3 月）であり、払い出し検体数は、平成 17 年以降、3370 検体（平成 26 年 3 月現在）に上っている。

JCOALでは、コールバンクのデータベースの管理、公開、改定などを行っているが、既存のデータベースに微量成分のデータを加えるに際してのデータ構造、公開に際しての条件やセキュリティーの検討を進めるほか、よりユーザー要望の高い低品位炭のデータベースを拡充する予定である。なお、コールバンクについては、ISO23380法およびその他の方法により必要なデータ取得を行うことにより微量成分の分析値が蓄積され、技術的にも問題ないと判断される時期に内容や方法を関係機関と協議して公開する予定である。

コールバンクの標準試料については、Brain-CのフォローアップとSTEP-CCTの研究用に限り出荷しているのが現状である。そのため、試料数は限定された数字になっている。プロジェクト終了後、上記のデータベース公開と併せて、その取り扱いを検討する。

3. 石炭中微量成分の分析手法の規格化に資するデータ蓄積

(独)産業技術総合研究所で開発された石炭前処理法と誘導結合プラズマ(ICP)法を組み合わせた独自の石炭中微量成分分析手法は、ISO/TC27(Solid mineral fuels)技術委員会において、石炭中微量元素の分析ガイダンスとして、2008 年 10 月に発行された。(ISO23380:2008 “Selection of methods for the determination of trace elements in coal, October 2, 2008.) これにより石炭中微量元素の分析手法の公定法制定への道筋が開け、今後の JIS 規格および ISO の本規格の制定に向けた標準化活動の基盤が与えられた。

JISC 石炭・コークス規格委員会の指導のもとに、規格案は ISO23380 の翻訳とし、AnnexB に記載されている AIST 法については、国内規格制定のためのラウンドロビンをテストを行うこととなり、本プロジェクトの最終年度までに、3 機関によるラウンドロビンをテストを実施することができた。

ラウンドロビンのテストのデータ処理を可及的速やかに完了し、石炭・コークス規格委員会の審議を経て JIS 化を実現する予定である。その後、JIS を背景に、AIST 法を記載した ISO 規格案を ISO/TC27 (固体化石燃料) に提案する予定である。ISO23380 は、ISO/TC27 による 5 年後の見直しを経て 2013 年に継続が決定された。2013 年 ISO/TC27 会議 (南アフリカ) では、ドイツ代表が石炭中微量元素の分析手法の提案に積極的姿勢を示しており、連携の可能性など一定の見通しが開けている。フッ酸を利用する方法が記載された Annex A については、欧米豪などの既存の国内規格が存在するので、調整をプロジェクトリーダーに任せ、Annex B に AIST 法を記載することを想定して、ICP 法に関する記載等につき TC27 関係者とすり合わせながら ISO 規格案を作成中であり、ラウンドロビンのテストの結果等により最終調整を図ることになっている。

4. ガス状微量成分の高精度分析手法の開発と規格化

測定条件の最適化や既存の分析手法の課題抽出、解決策検討によりガス状ホウ素、セレンの高精度分析手法を開発し、その測定法の規格化を進め、目標を達成した。

ガス状ホウ素の測定法に関し、ISO 化については NWI が採択されなかったため、各国の動向、考え方を探り検討したうえで、再提出の機会をうかがう。JIS 化については、2012 年 8 月に完了し (JIS K0081)、開発した測定技術が国内外に普及すると考えられる。

ガス状セレンの測定法に関し、ISO 化、JIS 化ともに今年度～来年度はじめに完了する見込みである。開発した測定技術が ISO 化、JIS 化されることにより日本で開発した技術が国内はもちろん世界中に普及すると考えられる。

5. 排ガス内のホウ素、セレンの挙動の調査

本事業で確立したガス状中ホウ素及びセレンの測定方法を活用し、挙動への影響因子を明らかとした。今後、挙動の詳細把握を引き続き検討するとともに、挙動のモデル化に取り組みたいと考えている。なお、本事業で得られた知見は挙動モデル化の基礎データとして活用されるとともに、ホウ素及びセレンの対策技術開発に役立てられる。

6. 国際動向に関する情報収集

国際エネルギー機関 (IEA) は、水銀についての国際的な規制手法とその評価方法、普及方法などについて議論・検討しており、今後は水銀以外の微量元素についての検討も行う。本事業では、国際

的な水銀専門家の研究会である水銀専門家会議（MEC）やその他微量元素に係わる国際会議に出席し情報収集や成果発表を行った。事業終了後も、国際動向に関する情報収集を引き続き実施する。

V. 特許出願、論文投稿、研究発表などの成果普及

1. コールバンクからの試料提供数

No.	内 容	件数
1	コールバンク登録ユーザー数	407 ユーザー
2	試料提供件数	平成 17 年度 220 検体
		平成 18 年度 181 検体
		平成 19 年度 458 検体
		平成 20 年度 202 検体
		平成 21 年度 1453 検体
		平成 22 年度 304 検体
		平成 23 年度 196 検体
		平成 24 年度 250 検体
		平成 25 年度 106 検体 (～12 月末)

・普及方法 JCOAL のホームページ上で関連研究者向けに公開中。

2. 論文発投稿

査読論文：2 件

- ・野田直希、伊藤茂男、植木保昭、義家亮、成瀬一郎、「石炭燃焼排ガス中ホウ素の測定法開発」化学工学論文集、Vol. 38 (3), pp. 183-188 (2012).
- ・A. Ohki, M. Taira, S. Hirakawa, K. Haraguchi, F. Kanechika, T. Nakajima, H. Takanashi, “Determination of mercury in various coals from different countries by heat-vaporization atomic absorption spectrometry: Influence of particle size distribution of coal”, Microchemical Journal, Vol. 114, pp. 119-124 (2013).

3. 研究発表

口頭発表：38 件

発表 年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2009年 7月	電中研 研究年報 2009年度版	排ガス中ガス状ホウ素・セレンの 測定法の開発	電力中央研究所 野田 直希
2009年 9月	化学工学会 第41回秋季大会	排ガス中ガス状ホウ素とセレンの 測定法の開発	電力中央研究所 野田 直希
2009年 9月	日本分析化学会	フッ酸フリーマイクロ波分解/誘導結 合プラズマ質量分析法による石炭中の 微量重金属成分の分析	産業技術総合研究所 後反 克典
2009年 10月	電中研フォーラム	排ガス中ガス状ホウ素とセレンの 測定法の開発	電力中央研究所 野田 直希
2010年 6月	産総研E&Eフォーラム	フッ酸フリーマイクロ波分解/誘導結 合プラズマ質量分析法による石炭中の 微量重金属成分の分析	産業技術総合研究所 後反克典
2010年 6月	Mercury Emission from Coal 7th International Experts' Workshop (M EC7)	Volatile trace elements of concern in coal combustion power plant – mercury, boron and selenium	CRIEPI S. Ito
2010年	Mercury Emission from	Analysis and cleaning technologies	Kagoshima Univ. A. Ohki

6月	Coal 7th International Experts' Workshop (MEC7)	for mercury and other hazardous trace element in coal (introduction of NEDO project 2007-2010)	
2011年 1月	第9回横浜微量成分ワークショップ	フッ酸フリーマイクロ波分解/誘導結合プラズマ質量分析法による石炭中の微量重金属成分の分析	産業技術総合研究所 後反克典 中里哲也 山田理
2011年 1月	第9回横浜微量成分ワークショップ	燃焼排ガス中ガス状ホウ素、セレンの測定法	電力中央研究所 伊藤茂男 野田直希
2011年 8月	11th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry	Determination of the mass concentration of gaseous boron and selenium in combustion flue gases	CRIEPI N. Noda S. Ito
2011年 9月	日本分析化学会第60年会	マイクロ波照射-酸分解とICP-MSを用いる固体環境試料中の微量元素分析	原口幸征、古園拓也、 中島常憲、高梨啓和、 大木 章
2011年 10月	第48回石炭科学会議	石炭の微生物脱硫による微量元素除去と存在形態	上山由貴、中島常憲、 高梨啓和、大木 章
2011年 12月	日本学術振興会 石炭・炭素資源利用技術第148委員会 第131回研究会	燃焼排ガス中ガス状ホウ素、セレン測定法の開発	電力中央研究所 野田 直希
2011年 8月	11th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry	Determination of the mass concentration of gaseous boron and selenium in combustion flue gases	CRIEPI N. Noda S. Ito
2012年 5月	プラズマ分光分析研究会 第85回講演会 (東京工業大学)	石炭中の重金属及び炭素ナノ材料の分析	中里哲也
2012年 5月	第72回分析化学討論会 (鹿児島大学)	フッ酸フリーマイクロ波分解/誘導結合プラズマ質量分析法による石炭中のホウ素の分析	後反克典、中里哲也、 山田 理、安田 肇 田尾博明
2012年 5月	第72回分析化学討論会 (鹿児島大学)	石炭試料中に含まれる水銀など微量元素の分析	原口幸征、金近文彰、 中島常憲、高梨啓和、 大木 章
2012年 6月	E&Eフォーラム (産総研)	フッ酸フリーマイクロ波高温抽出/誘導結合プラズマ質量分析法による石炭中のホウ素の分析	後反克典、中里哲也、 山田 理、安田 肇、 田尾博明
2012年 7月	The 10th Yokohama Trace Element Workshop (Huangshan, China)	Determination of Trace Elements in Coal by Use of Atomic Spectrometry	Tsunenori NAKAJIMA
2012年 7月	The 10th Yokohama Trace Element Workshop	Development of Measurement Methods of Gaseous Boron and Selenium in Flue Gas from	Takuya FURUZONO Tsuyoshi TERAMAE、 Naoki NODA、

	(Huangshan, China)	Coal combustion	Shigeo ITO
2012年 7月	第48回 粉体工学会夏期 シンポジウム (京都)	石炭燃焼排ガス中ホウ素, セレンの 高精度分析手法の開発	古園拓也、寺前 剛、 野田直希、伊藤茂男
2012年 8月	第21回日本エネルギー学 会大会 (東京)	石炭中の微量有害元素分析法の開発	中島常憲、原口幸征、 南 有紀、金近文彬、 高梨啓和、大木 章
2012年 9月	第61回日本分析化学会年 会 (金沢)	石炭や石炭灰等に含まれる 微量元素の分析	原口幸征、平 美冴、 中島常憲、高梨啓和、大 木 章
2012年 9月	第61回日本分析化学会年 会 (金沢)	フローインジェクションICPMS法に よる環境試料中の微量元素の分析	南 有紀、西村 彩、 中島常憲、高梨啓和、 大木 章
2012年 9月	サンビーム研究年報・成果 集 (Part2 サンビーム成 果集)	燃焼排ガス中ガス状セレンの 測定法の開発	(電力中央研究所) 野田 直希、秋保広幸、栃原義 久、山本 融 (電力テクノシステムズ) 野口真一
2012年 10月	第49回日本エネルギー学 会石炭科学会議	原子スペクトル法による石炭中の微量 元素分析	中島常憲、原口幸征、南 有紀、高梨啓和、大木 章
2013年 8月	第22回日本エネルギー学 会大会	石炭中の水銀等有害微量元素の分析	中島常憲、原口幸征、南 有紀、高梨啓和、大木 章
2013年 9月	日本分析化学会第62年会	加熱気化原子吸光法を用いる固体環境 試料中の水銀分析	中島常憲、原口幸征、平 美冴、高梨啓和、大木 章
2013年 10月	2013 International Conf erence on Coal Science & Technology	Influence of particle size of coal on the determination of mercury a nd other trace elements in coal	A. Ohki, K. Haraguchi, M. Taira, T. Nakajim a, H. Takanashi,
2013年 10月	第50回日本エネルギー学 会石炭科学会議	石炭燃焼排ガス中ホウ素、セレンの高 精度分析手法の開発とプラント内挙動 の検討	古園拓也、寺前 剛、 野田直希、伊藤茂男
2013年 10月	第50回日本エネルギー学 会石炭科学会議	石炭中に含まれる水銀等微量元素の存 在形態解析	平 美冴、平川翔太、 原口幸征、中島常憲、 高梨啓和、大木 章
2013年 12月	International Symposiu m on EcoTopia Science	Transfer characteristics of gaseous boron to fly ash in coal combusti on flue gas	N. Noda, S. Ito, I. Naruse
2013年 12月	International Symposiu m on EcoTopia Science	The development of methods for m easuring gaseous boron and seleni um in flue gas produced from coal combustion	T. Furuzono, T. Teramae, N. Noda, S. Ito
2013年 12月	International Symposiu m on EcoTopia Science	Determination of mercury and oth er trace elements in coal by use o	T. Nakajima, M. Taira, K. Haraguchi, H. Tak

		f atomic spectrometries	anashi, A. Ohki
2013年 12月	先端計測技術の応用展開 に関するシンポジウム	石炭火力プロセス中の微量成分計測技 術の開発	野田直希、山本融
2014年 1月	エネルギー総合工学研究 所 第330回月例研究会	石炭燃焼排ガス中の微量元素に関わる 最近の動向	伊藤茂男
2014年 1月	廃棄物資源循環学会平成2 5年度第3回講演会	石炭火力発電所からの水銀排出状況と 国際動向	伊藤茂男
2014年 2月	Energy, Utility & Envir onment Conference (EU EC)	Investigation of boron behavior in coal-fired power plant	N. Noda, S. Ito